

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-157851

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
 C08F 8/00
 C08L 29/04
 C08L 33/00
 H01M 4/02
 H01M 4/58
 H01M 10/40

(21)Application number : 2002-254775

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.08.2002

(72)Inventor : SUZUKI KENJI
 MASHITA KIYOTAKA
 SONOBE HIROYUKI
 NAKAZAWA SATORU
 HABA EISUKE
 ITO TOSHIHIKO
 NISHIMURA SHIN
 NARISAWA TSUNEO

(30)Priority

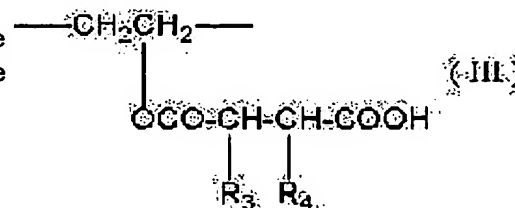
Priority number : 2001261105 Priority date : 30.08.2001 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING POLYVINYL ALCOHOL-BASED BINDER RESIN COMPOSITION, MIX SLURRY, ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND THERMOSETTING POLYVINYL ALCOHOL-BASED BINDER RESIN FOR ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyvinyl alcohol-based thermosetting binder resin composition having excellent electrolyte resistance at a high temperature (50°C) close to an upper limit temperature in using a lithium secondary battery and excellent elasticity and flexibility, and causing no crack, no peeling and no falling of a mix layer in a manufacturing process; mix slurry having the thermosetting binder resin composition and a positive electrode active material or a negative electrode active material; an electrode obtained by applying the mix slurry to a collector and drying it; a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of substantially reducing a decline of energy capacity in a charge and discharge cycle at 50°C by using the electrode.

SOLUTION: (A) Thermosetting polyvinyl alcohol-based resin, (B) an acrylic resin-based plasticizer and (C) the thermosetting binder resin composition containing a solvent; a thermosetting polyvinyl alcohol-based binder resin having a thermosetting unit shown by general formula (III) and the thermosetting binder resin composition



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

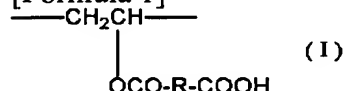
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The thermosetting binder resin constituent characterized by including thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin, (B) acrylic resin system plasticizer, and the (C) solvent.

[Claim 2] (A) The thermosetting binder resin constituent according to claim 1 with which a component is characterized by having the thermosetting unit shown by the general formula (I).

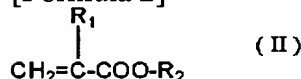
[Formula 1]



(R expresses the organic radical of bivalence among a formula.)

[Claim 3] (B) The thermosetting binder resin constituent according to claim 1 characterized by a component being the derivative of the polymerization object of the monomer shown by the general formula (II), or this polymerization object.

[Formula 2]

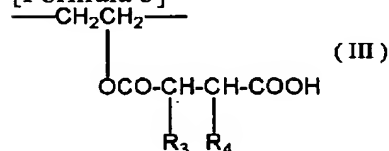


(R1 expresses hydrogen or a methyl group among a formula, and R2 expresses hydrogen, a glycidyl group, or the alkyl group of the carbon atomic numbers 6-18.)

[Claim 4] (C) The thermosetting binder resin constituent of claim 1-3 characterized by a component being a partially aromatic solvent containing a nitrogen containing organic solvent or it given in any 1 term.

[Claim 5] General formula (III) Thermosetting binder resin constituent characterized by including the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin and the solvent which have the thermosetting unit shown.

[Formula 3]



(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

[Claim 6] The thermosetting binder resin constituent according to claim 5 with which the alkenyl radical in a thermosetting unit is characterized by being a dodecenyl radical.

[Claim 7] The thermosetting binder resin constituent characterized by including the thermosetting binder resin and the solvent whose soluble parameters are 24.5-26.5(MJ/m³) 1/2.

[Claim 8] the mixture characterized by including the thermosetting binder resin constituent, and positive active material or a negative-electrode active material of claim 1-7 given in any 1 term -- a slurry.

[Claim 9] the mixture according to claim 8 characterized by positive active material being the lithium content metal multiple oxide which can insert and emit a lithium ion reversibly by charge and discharge -- a slurry.

[Claim 10] the mixture according to claim 8 characterized by a negative-electrode active material being the

carbon material which can insert and emit a lithium ion reversibly by charge and discharge -- a slurry.

[Claim 11] the mixture of claim 8-10 given in any 1 term -- the electrode characterized by applying a slurry to a charge collector, drying and being obtained.

[Claim 12] The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery characterized by using an electrode according to claim 11.

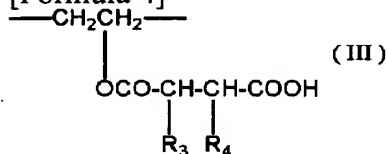
[Claim 13] the mixture with which an electrode contains a thermosetting binder resin constituent, and positive active material or a negative-electrode active material in the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery containing an electrode and the electrolytic solution containing a chain-like organic solvent -- the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery with which a slurry is applied to a charge collector, and it dries, and is obtained, and the soluble parameter (SP value) of this thermosetting binder resin and the difference of SP value of this chain-like organic solvent are characterized by being or more $3(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$.

[Claim 14] The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery according to claim 13 with which a degree of swelling [in / the degree of swelling in 50 degrees C of the thermosetting binder resin to the electrolytic solution is larger than the degree of swelling in 25 degrees C, and / 50 degrees C] is characterized by being less than 10%.

[Claim 15] The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery according to claim 13 characterized by thermosetting binder resin having winding nature.

[Claim 16] Thermosetting binder resin is a general formula (III). Nonaqueous electrolyte system rechargeable battery according to claim 13 characterized by being thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown.

[Formula 4]

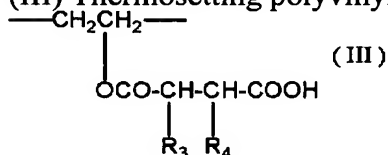


(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

[Claim 17] The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery according to claim 16 with which the alkenyl radical in a thermosetting unit is characterized by being a dodecenyl radical.

[Claim 18] The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery according to claim 13 with which a thermosetting binder resin constituent is characterized by including (A) thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin, (B) acrylic resin system plasticizer, and the (C) solvent.

[Claim 19] General formula for the electrode materials of a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery (III) Thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown.



(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

[Claim 20] Thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin according to claim 19 with which the alkenyl radical in a thermosetting unit is characterized by being a dodecenyl radical.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- the thermosetting binder resin constituent of a polyvinyl alcohol system, and a mixture -- it is related with the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin for the electrode materials of a slurry, an electrode, a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery, and a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The miniaturization of electronic equipment and portable-ization progress, energy density is high as the power source, and a long lasting rechargeable battery is desired. In recent years, the nonaqueous electrolyte system rechargeable lithium-ion battery (henceforth a lithium secondary battery) which can improve an energy density sharply is developed, and it has spread quickly. The carbon material which has the multilayer structure in which insertion (formation of a lithium intercalation compound) and emission of a between [the layers of a lithium ion] are possible as an active material of a negative electrode is mainly used for this lithium secondary battery, using a lithium content metal multiple oxide as an active material of a positive electrode. the electrode plate of a positive electrode and a negative electrode -- these active materials and a binder resin constituent (solvents, such as a binder resin + N-methyl-2-pyrrolidone or water) -- kneading - a mixture -- a slurry is prepared, the double spread of this is carried out on the metallic foil which is a charge collector, desiccation removal of the solvent is carried out, and it is pressed and produced with the roll press machine after forming a binder layer. As this binder resin, polyvinylidene fluoride (henceforth PVDF) is used abundantly for the positive electrode and the negative electrode.

[0003] However, since the adhesion of the interface of a charge collector and a binder layer is inferior when PVDF is used as binder resin, (1) A part or all of a binder layer exfoliates and falls out from a charge collector at the process which winds decision of the plate of a positive electrode and a negative electrode, or the aforementioned plate around a curled form through a separator. (2) Since the carbon material of a negative-electrode active material expands and contracted by the charge and discharge of a lithium secondary battery, there are problems, like a part or all of a binder layer exfoliates and falls out from a charge collector, and it had become the cause of a fall of the energy capacity in the charge-and-discharge cycle of a lithium secondary battery.

[0004] As the solution approach of this problem, vinylidene fluoride is used as a principal component and JP,6-172452,A has the indication of using the vinylidene fluoride system copolymer obtained by this by copolymerizing little partial saturation dibasic-acid monoester. However, when such a vinylidene fluoride system copolymer is used as binder resin, The resistance over the electrolytic solution poured in by the fall of (1) crystallinity after winding while the adhesion of the interface of a charge collector and a binder layer improves sharply (It is hereafter called electrolytic-solution-proof nature) falls, become easy to swell, and contact of the interface of a charge collector and a binder layer and contact between the active materials in a binder layer become loose. This leads to collapse of the electric conduction network of the whole plate, and the energy capacity of a cell falls. (2) Under the high voltage, the decomposition accompanied by desorption and generation of strong corrosive hydrogen fluoride becomes easy to take place, internal pressure rises, there is evil of a cell stopping functioning, and it has not resulted in solution of an essential problem.

[0005] Moreover, using diene system synthetic rubber, such as styrene butadiene rubber (henceforth SBR), for JP,5-74461,A is proposed as binder resin which replaces *****, such as PVDF. however -- although

diene system synthetic rubber, such as SBR, has many which have electrolytic-solution-proof nature good in itself -- a mixture -- the stability of the active material in the inside of a slurry is remarkably inferior, and an active material tends to sediment. For this reason, since addition of thickeners, such as a cellulose, or a surface active agent was needed and these additives dissolved in the electrolytic solution, there was a problem to which the energy capacity of a lithium secondary battery falls. On the other hand, the ingredient system in which the above-mentioned fluorine-containing ***** differ in a property with the binder resin of a rubber system is also proposed. For example, JP,9-115506,A, JP,11-67215,A, JP,11-67216,A, and JP,11-250915,A have the indication of the hydrogen bond mold binder resin which makes polyvinyl alcohol a subject.

[0006] However, since each of these polyvinyl alcohol system binder resin is thermoplasticity, Since it is the hard polymer which electrolytic-solution-proof nature hot [near the use upper limit temperature of a lithium secondary battery] (50 degrees C) is inadequate, and the elevated-temperature life of a lithium secondary battery is short, and has crystallinity, In independent use, flexibility and flexibility are inadequate, the crack of a binder layer, and exfoliation and omission occur at roll press shaping or a winding process, and there is a problem of being hard to produce a normal lithium secondary battery.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the thermosetting binder resin constituent of the good polyvinyl alcohol system of flexibility and flexibility which is excellent in the electrolytic-solution-proof nature in the elevated temperature (50 degrees C) near the use upper limit temperature of a lithium secondary battery, and does not have the crack of a binder layer, and exfoliation and omission at a cell production process. the mixture which has the thermosetting binder resin constituent, the positive active material, or the negative-electrode active material of a polyvinyl alcohol system of at least the above [other purposes of this invention] -- it is in offering a slurry. moreover, other purposes of this invention - - the aforementioned mixture -- it is in offering the electrode obtained by applying a slurry to a charge collector and drying. Moreover, other purposes of this invention are to offer the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of the elevated-temperature longevity life which can reduce sharply the fall of the energy capacity in a 50-degree C charge-and-discharge cycle using the aforementioned electrode. The purpose of further others of this invention is to offer the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin for the electrode materials of a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery.

[0008]

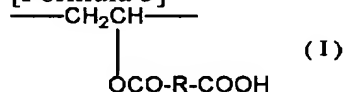
[Means for Solving the Problem] this invention -- the following thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin constituents and a mixture -- the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin for the electrode materials of a slurry, an electrode, a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery, and a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery is offered.

1.(A) Thermosetting binder resin constituent characterized by including thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin, (B) acrylic resin system plasticizer, and (C) solvent.

2.(A) Thermosetting binder resin constituent of one above-mentioned publication with which component is characterized by having thermosetting unit shown by general formula (I).

[0009]

[Formula 5]

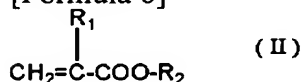


(R expresses the organic radical of bivalence among a formula.)

3.(B) Thermosetting binder resin constituent of one above-mentioned publication characterized by component being derivative of polymerization object of monomer shown by general formula (II), or this polymerization object.

[0010]

[Formula 6]

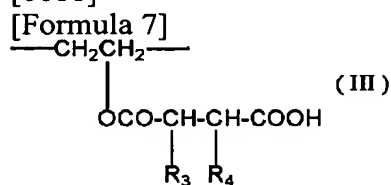


(R1 expresses hydrogen or a methyl group among a formula, and R2 expresses hydrogen, a glycidyl group, or the alkyl group of the carbon atomic numbers 6-18.)

4.(C) Thermosetting binder resin constituent of the above 1-3 characterized by component being partially aromatic solvent containing nitrogen containing organic solvent or it given in any 1 term.

5. General formula (III) Thermosetting binder resin constituent characterized by including the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin and the solvent which have the thermosetting unit shown.

[0011]



(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

6. Thermosetting binder resin constituent of five above-mentioned publication with which alkenyl radical in thermosetting unit is characterized by being dodecenyl radical.

7. Thermosetting binder resin constituent characterized by including thermosetting binder resin and solvent whose soluble parameters are 24.5-26.5(MJ/m³) 1/2.

[0012] 8. the mixture characterized by including the thermosetting binder resin constituent, and positive active material or a negative-electrode active material of the above 1-7 given in any 1 term -- a slurry.

9. the mixture of eight above-mentioned publication characterized by positive active material being the lithium content metal multiple oxide which can insert and emit a lithium ion reversibly by charge and discharge -- a slurry.

10. the mixture of eight above-mentioned publication characterized by a negative-electrode active material being the carbon material which can insert and emit a lithium ion reversibly by charge and discharge -- a slurry.

11. the mixture of the above 8-10 given in any 1 term -- the electrode characterized by applying a slurry to a charge collector, drying and being obtained.

12. The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery characterized by using the electrode of 11 above-mentioned publication.

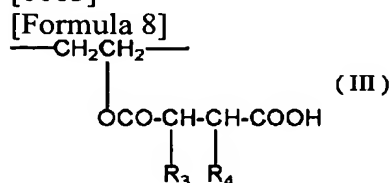
13. the mixture with which an electrode contains a thermosetting binder resin constituent, and positive active material or a negative-electrode active material in the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery containing an electrode and the electrolytic solution containing a chain-like organic solvent -- the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery with which a slurry is applied to a charge collector, and it dries, and is obtained, and the soluble parameter (SP value) of this thermosetting binder resin and the difference of SP value of this chain-like organic solvent are characterized by being or more 3(MJ/m³) 1/2.

14. The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of 13 above-mentioned publication characterized by a degree of swelling [in / the degree of swelling in 50 degrees C of the thermosetting binder resin to the electrolytic solution is larger than the degree of swelling in 25 degrees C, and / 50 degrees C] being less than 10%.

15. The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of 13 above-mentioned publication characterized by thermosetting binder resin having winding nature.

16. Thermosetting binder resin is a general formula (III). Nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of 13 above-mentioned publication characterized by being thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown.

[0013]



(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

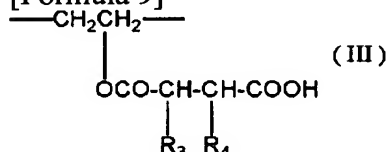
17. The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of 16 above-mentioned publication with which the alkenyl radical in a thermosetting unit is characterized by being a dodecenyl radical.

18. The nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of 13 above-mentioned publication with which a thermosetting binder resin constituent is characterized by including (A) thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin, (B) acrylic resin system plasticizer, and the (C) solvent.

19. General formula for the electrode materials of a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery (III) Thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown.

[0014]

[Formula 9]



(Among a formula, one side expresses hydrogen and, as for R3 and R4, another side expresses an alkenyl radical.)

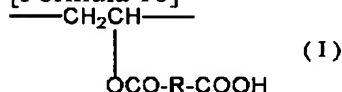
20. Thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin of 19 above-mentioned publication with which the alkenyl radical in a thermosetting unit is characterized by being a dodecenyl radical.

[0015]

[Embodiment of the Invention] In the thermosetting binder resin constituent of this invention, (A) thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin is obtained by introducing a thermosetting unit into polyvinyl alcohol system resin. For example, the polyvinyl alcohol system resin which introduced the carboxyl group, the epoxy group, etc. as a thermosetting unit is mentioned. Among these, the polyvinyl alcohol system resin which introduced the carboxyl group is desirable in respect of coexistence of thermosetting and preservation stability, and it is points, such as carboxyl group plug and go integration, especially, and is a general formula (I).

[0016]

[Formula 10]



The polyvinyl alcohol system resin which has the thermosetting unit shown by (R expresses the organic radical of bivalence among a formula) is more desirable. These (A) components are independent or it is desirable to combine two or more kinds and to use.

[0017] Installation of a thermosetting unit shown by the above-mentioned general formula (I) to polyvinyl alcohol system resin is usually performed by making a cyclic anhydride react to polyvinyl alcohol system resin. Under the present circumstances, if an alkenyl succinic-acid anhydride is used as a cyclic anhydride, it is a general formula (III). The thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown is obtained. Unless it refuses especially the following, a "cyclic anhydride" shall contain a "alkenyl succinic-acid anhydride."

[0018] As polyvinyl alcohol system resin, although there is especially no limit, they are points, such as electrolytic-solution-proof nature, more than 85 mol % has a desirable saponification degree (JIS K 6726: based on the test method of polyvinyl alcohol), more than its 90 mol % is more desirable, more than its 95 mol % especially is desirable, and more than its 98 mol % is very desirable. Moreover, 500-5,000 are desirable, as for average degree of polymerization (JIS K 6726: based on the test method of polyvinyl alcohol), 1,000-3,000 are more desirable, and it is desirable that it is especially 1,500-2,500. average degree of polymerization is less than 500 -- a mixture -- when it is [that the active material in a slurry tends to sediment] inferior to preservation stability and average degree of polymerization exceeds 5,000, there is an inclination for the solubility to a solvent to fall and for handling to become difficult.

[0019] In addition, the above-mentioned polyvinyl alcohol system resin may be various kinds of denaturation objects (for example, thing by which the long-chain alkyl group etc. was partially introduced into the side chain). These polyvinyl alcohol system resin is independent, or is combined two or more kinds and used. Although there is especially no limit, as the above-mentioned cyclic anhydride, for example A tetrahydrophthalic anhydride, A methyl tetrahydrophthalic anhydride, a trialkyltetrahydrophthalic acid anhydride, A hexahydrophthalic anhydride, a methyl hexahydrophthalic anhydride, A NAJIKKU acid anhydride, a methyl NAJIKKU acid anhydride, a methyl 2 permutation butenyl tetrahydrophthalic anhydride, An itaconic-acid anhydride, a succinic-acid anhydride, a citraconic anhydride, a dodecenyl succinic-acid anhydride, A maleic-acid anhydride, the maleic-acid anhydride addition product of a methyl cyclopentadiene, Alkylation and an alkylene tetrahydrophthalic anhydride, a phthalic-acid anhydride, A chlorendic anhydride, a tetrachlorophthalic anhydride, a tetrabromophthalic anhydride, a tricarballic acid anhydride, the Reno Laing acid addition product of a maleic-acid anhydride, the sorbic-acid addition product of a maleic-acid anhydride, trimellitic anhydride, etc. are mentioned. Among these, a succinic-acid anhydride with little steric hindrance is desirable in respect of reactivity with the alcoholic hydroxyl in polyvinyl alcohol system resin, the thermosetting of the (A) component obtained, etc. These cyclic anhydrides are independent, or are combined two or more kinds and used.

[0020] General formula (III) As an alkenyl succinic-acid anhydride used in order to manufacture the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown, although there is especially no limit, what is points, such as flexibility and flexibility, and has a dodecenyl radical (alkenyl radical of a carbon number 12) is desirable. These alkenyl succinic-acid anhydrides are independent, or are combined two or more kinds and used. Moreover, cyclic anhydrides other than an alkenyl succinic-acid anhydride may be used together for the purpose of thermosetting, crystalline accommodation etc.

[0021] It is desirable that the acid-anhydride radical of a cyclic anhydride is 0.01-0.50Eq to 1Eq of alcoholic hydroxyls of polyvinyl alcohol system resin, as for the reaction rate of cyclic anhydrides other than polyvinyl alcohol system resin and an alkenyl succinic-acid anhydride, it is more desirable that it is 0.03-0.30Eq, and it is desirable that it is especially 0.05-0.20Eq. When there is an inclination for the thermosetting of the (A) component obtained as the acid-anhydride radical of a cyclic anhydride is less than 0.01Eq to fall, and for electrolytic-solution-proof nature to fall and it exceeds 0.50Eq, there is an inclination for the crosslinking density after heat curing to become large too much, to become brittle, for the crack of the binder layer in a cell production process, and exfoliation and omission to occur, and for there to be an inclination which a normal cell stops being able to produce easily, and for a cyclic anhydride to remain as an unreacted object.

[0022] Although there is especially no limit, 0.001-0.50Eq has the desirable acid-anhydride radical of an alkenyl succinic-acid anhydride (cyclic anhydride besides +) to 1Eq of alcoholic hydroxyls of polyvinyl alcohol system resin, the reaction rate of polyvinyl alcohol system resin and an alkenyl succinic-acid anhydride (cyclic anhydride besides +) has more desirable 0.005-0.30Eq, and especially its 0.01-0.20Eq is desirable. If the acid-anhydride radical of an alkenyl succinic-acid anhydride (cyclic anhydride besides +) is less than 0.001Eq If there is an inclination which becomes inadequate [flexibility, flexibility, etc.], and there is an inclination for thermosetting to fall and for electrolytic-solution-proof nature to fall and it exceeds 0.50Eq The crosslinking density after heat curing becomes large too much, become brittle, and the crack of a binder layer, and exfoliation and omission occur in a cell production process. There is an inclination for there to be an inclination which a normal cell stops being able to produce easily, for there to be an inclination for crystallinity to fall and for electrolytic-solution-proof nature to fall, and for an alkenyl succinic-acid anhydride (cyclic anhydride besides +) to remain as an unreacted object.

[0023] As for the reaction of the above-mentioned polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride, it is desirable among an organic solvent to carry out in the anhydrous condition substantially. Especially a limit does not have an organic solvent. For example, a N-methyl-2-pyrrolidone, Amides, such as N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide N and N-dimethyl ethylene urea, N, and N-dimethyl propylene urea, Lactone, such as urea, such as tetramethyl urea, gamma-butyrolactone, and gamma-caprolactone Carbonate, such as propylene carbonate, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone and a cyclohexanone, ethyl acetate, N-butyl acetate, butyl-cellosolve acetate, butyl carbitol acetate, Sulfones, such as hydrocarbons, such as glymes, such as ester, such as ethylcellosolve acetate and ethyl carbitol acetate, a jig lime, a TORIGU lime, and tetraglyme, toluene, a xylene, and a cyclohexane, and a sulfolane, are mentioned. among these --

coming out -- the active hydrogen with which the amides of a nitrogen containing organic solvent and urea are desirable with active hydrogen, and they tend to check the reaction of polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride in respect of the high solubility over polyvinyl alcohol system resin, the high reaction promotion nature of polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride, etc. -- **** -- it is an absent point, and N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N, and N-dimethyl ethylene urea, N, and N-dimethyl propylene urea and tetramethyl urea are more desirable, and especially a N-methyl-2-pyrrolidone is desirable especially. These organic solvents are independent, or are combined two or more kinds and used.

[0024] The 50 - 10,000 mass section is desirable to the total amount 100 mass section of polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride, the amount of the organic solvent used has the more desirable 200 - 5,000 mass section, and especially its thing to consider as the 300 - 3,000 mass section is desirable. Solubility is deficient in this amount used in under 50 mass sections, and if a lifting and the 10,000 mass sections which become empty are exceeded, a reaction will stop easily being able to complete ununiformity-izing and hyperviscosity-izing of the system of reaction.

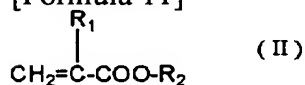
[0025] 40-250 degrees C is desirable, the reaction temperature of polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride has more desirable 60-200 degrees C, and especially its thing to consider as 80-150 degrees C is desirable. Moreover, 10 minutes or more are desirable, 30 minutes - 10 hours of reaction time are more desirable, and it is desirable. [of especially the thing to consider as 1 - 5 hours] At less than 40 degrees C, a reaction cannot progress [reaction temperature] easily, and it is hard to complete a reaction. If reaction temperature exceeds 250 degrees C, a system may gel according to side reaction and it will be hard coming to control a reaction. Moreover, reaction time stops easily being able to complete a reaction in less than 10 minutes.

[0026] In the reaction of polyvinyl alcohol system resin and a cyclic anhydride, a catalyst can be used if needed. As a catalyst, for example Triethylamine, triethylenediamine, N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, N, and N-dimethyl benzylamine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, N, and N-dimethyl piperazine, Viridin, picoline, 1, the third class amines of 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene-7 grade, 2-methylimidazole, 2-ethyl imidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-methyl-4-methyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole, a 2-phenyl-4-methyl 15-hydroxymethyl imidazole, Imidazole derivatives, such as 2-phenyl-4, 5-dihydroxymethylimidazole and 1-azine-2-methylimidazole, Organic tin, such as dibutyltin dilaurate, 1, and 3-diacetoxy tetrabutyl distannoxane a tetraethylammonium bromide and bromination -- tetrabutylammonium and benzyl-chloride triethyl ammonium -- A trioctylmethylammonium chloride, a cetyltrimethylammonium bromide, Iodation tetrabutylammonium, iodation dodecyl trimethylammonium, BENJIRUJIMECHIRU tetradecyl ammonium acetate, chlorination tetra-FERU phosphonium, triphenylmethyl chloride phosphonium and bromination -- the fourth class onium salts, such as tetramethylphosphonium, -- Organic phosphorous compounds, such as 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide Organic-acid alkali-metal salts, such as sodium benzoate and a benzoic-acid potassium, Metal ether compounds, such as metal-carbonyl compounds, such as mineral, such as a zinc chloride, ferric chloride, a lithium chloride, and a lithium bromide, and OKUTA carbonyl 2 cobalt (cobalt carbonyl), and tetrabutoxytitanium, are mentioned. These catalysts are independent, or can be combined two or more kinds and can be used. The amount of these catalysts used is 0.01 - 10 mass % extent to the solid content of the system of reaction. The soluble parameters of the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin of this invention are 24.5-26.5(MJ/m³) 1/2 preferably [it is desirable and] to 23.5-27.5(MJ/m³) 1/2, and a pan.

[0027] As an acrylic resin system plasticizer of the (B) component in this invention, if winding nature is given to an electrode, there will be especially no limit, for example, it is a general formula (II).

[0028]

[Formula 11]



The derivative of the polymerization object of the monomer shown by (R1 expresses hydrogen or a methyl group among a formula, and R2 expresses hydrogen, a glycidyl group, or the alkyl group of the carbon atomic numbers 6-18) or this polymerization object is desirable. R2 in a general formula (II) The monomer of the alkyl group of the carbon atomic numbers 6-18, The derivative of a copolymerization object with the monomer of

hydrogen or a glycidyl group or this copolymerization object is more desirable. R1 in a general formula (II) -- the monomer (laurylacrylate) of the alkyl group of the carbon atomic number 12 / R1 has [R2 / R2] especially the derivative of the monomer (acrylic acid) copolymerization object of hydrogen desirable at hydrogen from hydrogen. Electrolytic-solution-proof nature falls [the carbon atomic number of the alkyl group of R2] less than by six. On the other hand, if a carbon atomic number exceeds 18, polymerization nature will fall. These (B) components are independent, or are combined two or more kinds and used.

[0029] When using laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object as a precursor of the (B) component, 1,000-1,000,000 are desirable, as for the weight average molecular weight, 1,000-100,000 are more desirable, and it is desirable that it is especially 1,000-10,000. If the function as a plasticizer cannot demonstrate [weight average molecular weight] enough less than by 1,000 but weight average molecular weight exceeds 1,000,000, compatibility with the (A) component and the solubility to a solvent will fall, and handling will become difficult. Moreover, 10 - 500 KOHmg/g is desirable, 30 - 200 KOHmg/g of the acid number is more desirable, and it is desirable that it is especially 50 - 150 KOHmg/g. If the acid number stops being able to derivatize in less than 10 KOHmg/g easily and the acid number exceeds 500 KOHmg/g, the function as a plasticizer will fall.

[0030] (B) When using the derivative of laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object as a component, as the derivative, laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object, and a reactant with poly oxazoline, polyisocyanate, melamine resin, the poly carbodiimide, polyol, polyamine, an epoxy resin, etc. are mentioned, for example. Among these, derivatization is points, such as the Takayoshi plasticity grant to compatibility with ease and the (A) component, and the thermosetting binder resin constituent of this invention, and the reactant of laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object, and an epoxy resin is desirable.

[0031] As the above-mentioned epoxy resin, for example The bisphenol A mold epoxy resin, A tetrabromobisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, The bisphenol A D mold epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a biphenyl mold epoxy resin, 2 organic-functions aromatic series glycidyl ether, such as a tetramethyl biphenyl mold epoxy resin, A phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, Polyfunctional aromatic series glycidyl ether, such as a dicyclopentadiene-phenol mold epoxy resin and a tetra-FENI roll ethane mold epoxy resin, A polyethylene-glycol mold epoxy resin, a polypropylene-glycol mold epoxy resin, A neopentyl glycol mold epoxy resin, a dibromo neopentyl glycol mold epoxy resin, 2 organic-functions aliphatic series glycidyl ether, such as a hexandiol mold epoxy resin, 2 organic-functions alicyclic glycidyl ether, such as a hydrogenation bisphenol A mold epoxy resin, A trimethylol propane mold epoxy resin, a sorbitol mold epoxy resin, 2 organic-functions aromatic series glycidyl ester, such as polyfunctional aliphatic series glycidyl ether, such as a glycerol mold epoxy resin, and phthalic-acid diglycidyl ester, Tetrahydrophthal acid diglycidyl ester, diglycidyl hexahydrophthalate, 2 organic-functions alicyclic glycidyl ester, such as dimer acid diglycidyl ester and hydrogenation dimer acid diglycidyl ester, 2 organic-functions aromatic series glycidyl amines, such as N and N-diglycidyl aniline, N, and N-diglycidyl trifluoro methylaniline, N, N, N', N'-tetraglycidyl ether -4, 4-diamino diphenylmethane, 1, 3-screw (N and N-glycidyl aminomethyl) cyclohexane, Polyfunctional aromatic series glycidyl amines, such as N, N, and O-triglycidyl-para aminophenol, An ant cyclic diepoxy acetal, ant cyclic diepoxy AJIPETO, 2 organic-functions cycloaliphatic epoxy resin, such as ant cyclic diepoxy carboxylate and vinylcyclohexene dioxide, Polyfunctional heterocycle type epoxy resins, such as 2 organic-functions heterocycle type epoxy resins, such as diglycidyl hydantoin, and triglycidyl isocyanurate, Two organic functions, such as an organopolysiloxane mold epoxy resin, or a polyfunctional silicon content epoxy resin, an epoxy resin above-mentioned NI organic-functions type and aliphatic series dicarboxylic acid (a succinic acid --) A glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Dodecane diacid, eicosane diacid, alkylene ether linkage content dicarboxylic acid, Alkylene carbonate joint content dicarboxylic acid, butadiene joint content dicarboxylic acid, The epoxy resin obtained at the chain expanding reaction with alicyclic and/or dicarboxylic acid (1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, dimer acid, hydrogenation dimer acid, etc.), such as hydrogenation butadiene joint content dicarboxylic acid and dimethylsiloxane joint content dicarboxylic acid, is mentioned.

[0032] In these, a 2 organic-functions type epoxy resin is desirable in respect of coexistence reversible [of the thermosetting binder resin constituent of the polyvinyl alcohol system of this invention], and thermosetting etc. These epoxy resins are independent, or are combined two or more kinds and used. 0.01-5Eq has the desirable epoxy group of an epoxy resin to 1Eq of carboxyl groups of laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization

object, the reaction rate of laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object, and an epoxy resin has more desirable 0.1-4Eq, especially its 0.3-3Eq is desirable, and its 0.5-2Eq is very desirable. If the epoxy group of an epoxy resin becomes insufficient [less than 0.01Eq / compatibility with the (A) component, or the plasticity of the thermosetting binder resin constituent of the polyvinyl alcohol system of this invention] and the epoxy group of an epoxy resin exceeds 5Eq, arch forming by side reaction will become excessive, and it will become easy to gel the system of reaction.

[0033] 40-250 degrees C is desirable, the reaction temperature of laurylacrylate / acrylic-acid copolymerization object, and an epoxy resin has more desirable 60-200 degrees C, and especially its thing to consider as 80-150 degrees C is desirable. Moreover, 10 minutes or more are desirable, 30 minutes - 10 hours of reaction time are more desirable, and it is desirable. [of especially the thing to consider as 1 - 5 hours] If reaction temperature cannot complete a reaction easily at less than 40 degrees C and reaction temperature exceeds 250 degrees C, a system may gel according to side reaction and it will be hard coming to control a reaction. Moreover, reaction time stops easily being able to complete a reaction in less than 10 minutes.

[0034] As a (C) component in this invention, although there is especially no limit, the organic solvent which can be used for the reaction of the polyvinyl alcohol system resin described previously besides water and alcohols and a cyclic anhydride is mentioned as it is, for example. Among these, nitrogen containing organic solvents, such as amides and urea, are desirable, and the partially aromatic solvent which contains a N-methyl-2-pyrrolidone or it especially is more desirable. These (C) components are independent, or are combined two or more kinds and used.

[0035] It is desirable to make the (B) component into 1 - 50 mass section to the (A) component 100 mass section, as for the blending ratio of coal of the (A) component in the thermosetting binder resin constituent of this invention, and the (B) component, it is more desirable to consider as 3 - 30 mass section, and especially its thing to consider as 5 - 20 mass section is desirable. (B) If plasticization is inadequate in a component being under 1 mass section and the (B) component exceeds 50 mass sections, thermosetting will fall and electrolytic-solution-proof nature will fall. in addition -- the blending ratio of coal of the (C) component -- a next mixture -- it is a slurry preparation process, and in order to add the (C) component if needed, it considers as the amount of the arbitration which is not diluted too much. In addition, general formula (III) Even if the (B) component is not used for the thermosetting binder resin constituent containing the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown, it can give winding nature to an electrode.

[0036] the thermosetting binder resin constituent of this invention -- the need -- responding -- ingredients other than (A), (B), and the (C) component, for example, a mixture, -- the defoaming agent for improving the thixotropy nature grant agent, the thickener, the dispersant, and electrode coating nature for preventing sedimentation of the active material in a slurry, various additives called a leveling agent can also be blended.

[0037] the 1st mixture of this invention -- a slurry has the thermosetting binder resin constituent, the positive active material, or the negative-electrode active material containing the above-mentioned component (A), (B), and the (C) component at least. moreover, the 2nd mixture of this invention -- a slurry -- at least -- general formula (III) It has the thermosetting binder resin constituent, the positive active material, or the negative-electrode active material containing the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin and the solvent which have the thermosetting unit shown. As the aforementioned solvent, although there is especially no limit, the organic solvent which can be used for a reaction with the alkenyl succinic-acid anhydride (cyclic anhydride besides +) described previously besides water and alcohols is mentioned as it is, for example. Among these, nitrogen containing organic solvents, such as amides and urea, are desirable, and the partially aromatic solvent which contains a N-methyl-2-pyrrolidone or it especially is more desirable. These solvents are independent, or are combined two or more kinds and used.

[0038] As an aforementioned positive electrode and an aforementioned negative-electrode active material, if a lithium ion can be reversibly inserted and emitted by the charge and discharge of a lithium secondary battery, there will be especially no limit. The lithium content metal multiple oxide which contains at least one or more kinds of metals chosen from a lithium and iron, cobalt, nickel, and manganese as positive active material, for example is desirable. On the other hand, as a negative-electrode active material, carbon materials, such as amorphous carbon, a graphite, a carbon fiber, corks, and activated carbon, are desirable, and can use a composite with metals, such as such a carbon material and silicon, tin, and silver, or these oxides etc., for example. These active materials are independent, or are combined two or more sorts and used. in addition, the

mixture of a positive electrode -- a slurry -- electric conduction assistants, such as carbon black and acetylene black, -- independent -- or two or more sorts can be combined and it can also add.

[0039] a mixture -- the rate of a volume ratio with the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin in a slurry, positive active material, or a negative-electrode active material [binder resin / active material] has desirable [1/99]- [20/80]. When this rate of a volume ratio [binder resin / active material] breaks out [the crack of a binder layer, and exfoliation and omission] by the cell production process under in [1/99], it is hard to produce a normal electrode and a normal cell and [20/80] is exceeded, there is an inclination for the energy capacity of a lithium secondary battery to fall. In addition, about the blending ratio of coal of a solvent, it considers as the amount of the arbitration which is not diluted too much.

[0040] the electrode of this invention -- the above -- a mixture -- a slurry is applied to a charge collector, and it dries, and is obtained, and the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of this invention is produced using the electrode. About the production approach of a nonaqueous electrolyte system rechargeable battery, there is especially no constraint in the electrode list of this invention, and all can use a well-known approach for it.

[0041] As nonaqueous electrolyte of the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of this invention Although there will be especially no limit if the function as a rechargeable battery is demonstrated For example, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, Carbonate, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate Lactone, such as gamma-butyrolactone, trimethoxy methane, 1, 2-dimethoxyethane, Ether, such as diethylether, 2-ethoxy ethane, a tetrahydrofuran, and 2-methyl tetrahydrofuran, Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, Oxo-runs, such as the 4-methyl -1 and 3-dioxolane, an acetonitrile, *****, such as nitromethane and a N-methyl-2-pyrrolidone, methyl formate, Methyl acetate, butyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, Glymes, such as ester, such as trialkyl phosphate, a jig lime, a TORIGU lime, and tetraglyme Ketones, such as an acetone, a diethyl ketone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Oxazolidinone, such as sulfolanes, such as a sulfolane, and 3-methyl-2-oxazolidinone To organic solvents, such as sultones, such as 1, 3-propane ape ton, 4-butane sultone, and the North America Free Trade Agreement sultone It LiCl(s). LiClO₄, LiBF₄, LiI, LiCl₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, and LiAsF₆, LiSbF₆ and LiB₁₀ -- Cl₁₀ and LiAlCl₄ -- The solution which dissolved electrolytes, such as LiBr, LiB(C₂H₅)₄, LiCH₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, and Li(CF₃SO₂)₂N, is mentioned. In these, the nonaqueous electrolyte which dissolved LiPF₆ in carbonate is desirable. The organic solvent of nonaqueous electrolyte is independent, or is combined two or more kinds and used.

[0042] The soluble parameter (SP value) of the chain-like solvent of nonaqueous electrolyte has a desirable thing with SP value of the binder resin to be used, 3(MJ/m³)^{1/2} / two or more differences. Since the compatibility of resin and a solvent will become high too much and the swelling of resin will become easy to happen if there are few these differences than 3(MJ/m³)^{1/2}, it is not desirable. SP values of the ethylene carbonate which SP values of the dimethyl carbonate which is the chain-like solvent currently used in the example of this invention, and diethyl carbonate are 20.3(MJ/m³)^{1/2}, and 18.0(MJ/m³)^{1/2}, and is an annular solvent are 30.1(MJ/m³)^{1/2}.

[0043] In addition, SP value of binder resin is calculated by count from the chemical structure (Toshinao Okitsu: "the role of the soluble parameter (SP) to 1DP21 polymer blend", the collection of the 2nd polymer ingredients forum summaries, 167-168 (1993)). moreover, SP value of the organic solvent in the electrolytic solution is a value determined as the pure thermodynamics target (A. -- F.M.Barton, Chem.Rev., and 75,731 (1975); -- the real study macromolecule for Junji Mukai and a Tokuyuki Kaneshiro; engineer, Tokyo, Kodansha, Inc., 1981, P.80-85; Kazuyuki Mihara:description coating study, Tokyo, Riko Publishing Company, Inc., 1971, and P.115-116). However, since SP value of PVDF has the great difference in the value of calculated value (14.1(MJ/m³)^{1/2}) and an actual measurement (23.2(MJ/m³)^{1/2}), SP value of PVDF in this invention turns into an actual measurement.

[0044] Moreover, in the nonaqueous electrolyte system rechargeable battery of this invention, the degree of swelling in 50 degrees C of the thermosetting binder resin to the electrolytic solution is preferably [less than 5% of] desirable less than 10%. If the thermosetting binder resin in an ideal binding condition swells too much in the electrolytic solution, the distance of between active materials, an active material, and a charge collector will separate, and a poor contact will be started. Moreover, if the adhesive strength of thermosetting binder resin declines in the electrolytic solution, thermosetting binder resin will exfoliate and a poor contact will be started.

For this reason, conductivity falls and all are considered to cause the loss of power by the formation of a short life by capacity fall and an internal resistance rise of a cell.

[0045] As for the thermosetting binder resin of this invention, it is desirable to have winding nature. a negative electrode (the rate of solid content volume ratio 90:10 combination article of amorphous carbon of 20 micrometers of mean diameters, and a thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin constituent --) The thing after 150 degrees C / 16-hour vacuum drying is cut off in width-of-face [of 60mm] x die length of 20mm within a dry room (temperature of 23**2 degrees C, 5**2% of humidity), a binder layer forming face is carried out outside, and is wound around a stainless steel rod with a diameter [phi] of 4mm, both ends are piled up, and 100g weight is attached. He holds this condition for 1 minute, and the case where those with winding nature and a poor appearance are accepted in the case where a poor appearance, such as a crack and a wrinkling, is not accepted in a binder layer front face is made to have no winding nature.

[0046]

[Example] Hereafter, this invention is not restricted by these although an example explains this invention in more detail.

To the 1l. separable flask equipped with the synthetic agitator, the thermometer, the cooling pipe, distillate tubing, and nitrogen gas installation tubing of a Synthetic Example 1:(A) component polyvinyl alcohol (the Unitika, Ltd. make and trade name:Unitika poval UF200G --) Average degree of polymerization : :5.3 mass % 51.01g besides 2000 and saponification degree:98-99-mol % and adsorption moisture (150-degree-C hot-platen top / loss on drying during 30 minutes), (C) 644g [of N-methyl-2-pyrrolidones] (henceforth NMP) and toluene 10g equivalent to a component was taught, under nitrogen aeration, stirring, it applied for 30 minutes and the temperature up was carried out to 195 degrees C. The middle, from the hit exceeding 185 degrees C, while the moisture in a system carried out azeotropy to toluene, it began to distill. After making the moisture in a system distill off keeping it warm at this temperature for 1 to 2 hours, and making toluene flow back until it was lost substantially, the toluene in a system was distilled off and it cooled to 120 degrees C. The distillate (others [moisture]) was about 3ml.

[0047] Subsequently, after adding 7.69g (it is 0.07Eq as an acid-anhydride radical to 1Eq of alcoholic hydroxyls of polyvinyl alcohol) of succinic-acid anhydrides in the dehydration solution of the polyvinyl alcohol in 120-degree-C incubation condition and advancing a reaction to it at this temperature for 1 hour, it cooled to the room temperature and (C) component solution of (A) component 8 mass % was obtained. The weight average molecular weight (value which computed the sodium chloride as a polyethylene oxide polyethylene-glycol reduced property as measurement and palliative by GPC from the calibration curve created using the standard polyethylene oxide polyethylene glycol, using as an eluate the water solution prepared so that it might become the concentration of 0.1 mols/l.) of the obtained (A) component was 170000, and the acid number was 78 KOHmg/g. Moreover, SP values of the obtained (A) component were 25.4(MJ/m³)^{1/2}.

[0048] The example 1 of preparation: Preparing and stirring the same polyvinyl alcohol 16.90g as what was used for the 0.3l. separable flask equipped with the preparation agitator of a polyvinyl alcohol water solution, a thermometer, and a cooling pipe in the synthetic example 1, and 183.1g of pure water, it applied for 10 minutes and the temperature up was carried out to 95 degrees C. After keeping it warm for 1 hour and making it dissolve completely at this temperature, it cooled to the room temperature and the polyvinyl alcohol 8 mass % water solution was obtained. In addition, since the whole system solidified in the process cooled to a room temperature when NMP was used instead of pure water and preparation of a polyvinyl alcohol NMP solution was tried separately, preparation was impossible.

[0049] To the 0.3l. separable flask equipped with the synthetic agitator, the thermometer, the cooling pipe, and nitrogen gas installation tubing of a Synthetic Example 2:(B) component non-solvent mold laurylacrylate / acrylic-acid copolymer (the Soken Chemical & Engineering, Inc. make --) Trade name : The act flow CBL3098, weight-average-molecular-weight:3100, acid-number:97KOHmg/g109.29g, the bisphenol A mold epoxy resin (the Mitsui Chemicals, Inc. make and trade name:EPOMIK R140P --) Weight per epoxy equivalent: 187g / eq70.71g (it is 2Eq as an epoxy group to 1Eq of carboxyl groups of non-solvent mold laurylacrylate / acrylic-acid copolymer) was taught, under nitrogen aeration, stirring, it applied for 10 minutes and the temperature up was carried out to 150 degrees C. After advancing a reaction at this temperature for 2 hours, NMP77.14g equivalent to the (C) component was added here, it cooled to the room temperature, and (C) component solution of (B) component 70 mass % was obtained.

[0050] The weight average molecular weight (value computed as a polystyrene reduced property from the calibration curve created using standard polystyrene by GPC, using measurement and a tetrahydrofuran as an eluate) of the obtained (B) component was [2377g / eq, and the acid number of 21000 and weight per epoxy equivalent] less than 1 KOHmg/g. The comparison with the polyvinyl alcohol of a raw material estimated the thermosetting of the (A) component and electrolytic-solution-proof nature which were obtained in the synthetic example 1. The method of producing a film and thermosetting, and an electrolytic-solution-proof nature appraisal method are described below. Thermosetting and an electrolytic-solution-proof nature evaluation result are shown in Table 1.

[0051] After casting the production predetermined solution of a film into homogeneity on a polyethylene terephthalate (it abbreviates to "PET" hereafter) film so that the thickness after desiccation / heat treatment may be set to about 30 micrometers, ordinary pressure desiccation was carried out on the 100-degree C hot platen for 1 hour. Subsequently, after making this heat-treat by reduced pressure within a 150-degree C vacuum dryer for 3 hours, it exfoliated from the PET film, the vacuum drying was carried out at 100 more degrees C for 2 hours, and the film was obtained.

[0052] After measuring the 30mg of the above-mentioned production films about, making it immersed in NMP of 8ml of 13.5ml glass screw ***** and sealing with the bottom of the thermosetting appraisal method bone-dry ambient atmosphere of 25 degrees C, it heats for 30 minutes all over a 150-degree C oil bath. It judged that what a thermosetting defect and a film do not dissolve what a film dissolves completely, but is maintaining the original form is [thermosetting] good.

[0053] Under the electrolytic-solution-proof nature appraisal method bone-dry ambient atmosphere of 25 degrees C, the above-mentioned production film is about measured to 30mg accuracy. Nonaqueous electrolyte of 8ml of 13.5ml glass screw ***** (the ethylene carbonate / dimethyl carbonate / diethyl carbonate which dissolved the 6 phosphorus-fluoride acid lithium by the concentration of 1M = 1 (capacity factor) mixed liquor 1/1) the product made from KISHIDA chemistry, lithium secondary battery electrolytic-solution grade, and the following -- being the same -- after making it immersed and sealing, it is kept according to an individual in a 25 degrees C thermostat and a 50-degree C thermostat for 24 hours. Subsequently, under 25-degree-C bone-dry ambient atmosphere, a film is taken out out of nonaqueous electrolyte, the nonaqueous electrolyte adhering to a film front face is wiped in desiccation paper, and it asks for mass change. the degree-of swelling to nonaqueous electrolyte -- from a bottom type -- computing -- what has the value of 50-degree-C degree of swelling smaller than the value of 25-degree-C degree of swelling -- nonaqueous electrolyte -- melting -- taking out -- a ***** thing -- regarding -- poor electrolytic-solution-proof nature -- Similarly that to which the value of 50-degree-C degree of swelling exceeds 100% although the value of 50-degree-C degree of swelling is larger than the value of 25-degree-C degree of swelling Poor electrolytic-solution-proof nature It judged that that whose value of 50-degree-C degree of swelling the value of an electrolytic-solution-proof nature common and 50-degree-C degree of swelling is larger than the value of 25-degree-C degree of swelling, and is less than 10% about that whose value of 50-degree-C degree of swelling the value of 50-degree-C degree of swelling is larger than the value of 25-degree-C degree of swelling, and is 10 - 100% is [electrolytic-solution-proof nature] good.

Degree of swelling (%) = [(mass before the mass-immersion after immersion) mass before /immersion] x100

[0054]

| 項 目 | (A) 成分 | 原料のポリビニル アルコール |
|------------------------|-----------------|-------------------|
| 熱硬化性 フィルム溶解状態 判定 | 不溶 (原形保持) 良好 | 完溶 不良 |
| 25℃膨潤度 (%) | 1 | 9 |
| 耐電解液性 50℃膨潤度 (%) | 2 | 4 |
| 判定 | 良好 | 不良 |

[Table 1] Table 1

The above result shows that the (A) component used for this invention has the thermosetting which is not acquired in the polyvinyl alcohol of a raw material, and electrolytic-solution-proof nature.

[0055] Example 1 (preparation of the thermosetting binder resin constituent of this invention)

Ten mass sections were blended for (C) component solution of (B) component 70 mass % which obtained (C) component solution of (A) component 8 mass % obtained in the synthetic example 1 in the synthetic example 2 with the 100 mass sections by (A) component conversion by (B) component conversion, and the thermosetting binder resin constituent of this invention was obtained. The result of having evaluated the thermosetting of the thermosetting binder resin constituent of this invention obtained in the example 1 and electrolytic-solution-proof nature by the comparison with PVDF is shown in Table 2.

| 項 目 | 本発明品 | PVDF |
|---------------------|-----------------|----------|
| 熱硬化性 フィルム溶解状態 判定 | 不溶 (原形保持) 良好 | 完溶 不良 |
| 25℃膨潤度 (%) | 1 | 16 |
| 耐電解液性 50℃膨潤度 (%) | 2 | 20 |
| 判定 | 良好 | 普通 |

[Table 2] Table 2

The above result shows that the thermosetting plasticization polyvinyl alcohol system binder resin constituent of this invention has the thermosetting which is not acquired in PVDF, and electrolytic-solution-proof nature.

[0056] Example 2 (positive electrode a mixture preparation of a slurry)

while mixing the thermosetting binder tree constituent obtained as positive active material in the lithium rich manganic acid lithium ($\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$) of 10 micrometers of mean diameters, the electric conduction assistant (artificial graphite) of 3 micrometers of mean diameters, and the example 1 at the rate of a solid content volume ratio of 80:10:10 and adding NMP if needed -- kneading -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0057] Examples 3 and 4 and the examples 1-6 (positive electrode a mixture preparation of a slurry) of a comparison

the presentation shown in Table 3 -- an example 2 -- the same -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0058]

| 項目 | 正極活物質 (平均粒径 10 μm) | バインダ樹脂組成物 (NMP溶液) |
|-------|-----------------------------------|----------------------|
| 実施例 3 | コバルト酸リチウム | 実施例 1 で得た本発明品 |
| 実施例 4 | ニッケル酸リチウム | 実施例 1 で得た本発明品 |
| 比較例 1 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | PVDF |
| 比較例 2 | コバルト酸リチウム | PVDF |
| 比較例 3 | ニッケル酸リチウム | PVDF |
| 比較例 4 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | 合成例 1 で得た(A)成分単独 |
| 比較例 5 | コバルト酸リチウム | 合成例 1 で得た(A)成分単独 |
| 比較例 6 | ニッケル酸リチウム | 合成例 1 で得た(A)成分単独 |

[Table 3] Table 3

The rate of a solid content volume ratio of the positive active material as an example 2 with the same electric conduction assistant, an electric conduction assistant, and a binder resin constituent is the [0059] as an example 2. [same] Example 5 (negative electrode a mixture preparation of a slurry)

while mixing the thermosetting plasticization polyvinyl alcohol system binder resin constituent obtained as a negative-electrode active material in amorphous carbon of 20 micrometers of mean diameters, and the example 1 at the rate of a solid content volume ratio of 90:10 and adding NMP if needed -- kneading -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0060] An example 6 and the examples 7-10 (negative electrode a mixture preparation of a slurry) of a comparison

the presentation shown in Table 4 -- an example 5 -- the same -- carrying out -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

| 項目 | 負極活物質 (平均粒径 20 μ m) | バインダ樹脂組成物 (NMP 溶液) |
|--------|----------------------------|-----------------------|
| 実施例 6 | 人造黒鉛 | 実施例 1 で得た本発明品 |
| 比較例 7 | 非晶質炭素 | PVDF |
| 比較例 8 | 人造黒鉛 | PVDF |
| 比較例 9 | 非晶質炭素 | 合成例 1 で得た(A)成分単独 |
| 比較例 10 | 人造黒鉛 | 合成例 1 で得た(A)成分単独 |

[Table 4] Table 4

The rate of a solid content volume ratio of a negative-electrode active material and a binder resin constituent is the [0061] as an example 5. [same] Example 7 (production of a positive electrode)
the positive electrode obtained in the example 2 to both sides of a charge collector (aluminium foil) with a thickness of 20 micrometers -- a mixture -- a slurry -- a mixture -- it applied and dried and the binder layer was formed so that coverage might serve as one side 290 g/m². subsequently, this -- a roll press machine -- a mixture -- bulk density serves as 2.6 g/cm³ -- as -- rolling out -- 54mm width of face -- cutting -- a strip-of-paper-like mixture -- the sheet was produced. a mixture -- after carrying out ultrasonic welding of the charge collector tab made from aluminum to the edge of a sheet, in order to remove volatile components, such as a residual solvent and adsorption moisture, completely, the vacuum drying was carried out at 150 degrees C for 16 hours, and the positive electrode was obtained.

[0062] Examples 8 and 9 and the examples 11-16 (production of a positive electrode) of a comparison the positive electrode shown in Table 5 -- a mixture -- the positive electrode was produced like the example 7 using the slurry.

| 項目 | 正極合剤スラリー |
|--------|---------------|
| 実施例 8 | 実施例 3 で得た本発明品 |
| 実施例 9 | 実施例 4 で得た本発明品 |
| 比較例 11 | 比較例 1 で得たもの |
| 比較例 12 | 比較例 2 で得たもの |
| 比較例 13 | 比較例 3 で得たもの |
| 比較例 14 | 比較例 4 で得たもの |
| 比較例 15 | 比較例 5 で得たもの |
| 比較例 16 | 比較例 6 で得たもの |

[Table 5] Table 5

[0063] Example 10 (production of a negative electrode)

the negative electrode obtained in the example 5 to both sides of a charge collector (copper foil) with a thickness of 10 micrometers -- a mixture -- a slurry -- a mixture -- it applied and dried and the binder layer was formed so that coverage might be set to 65g of one side/, and m². subsequently, this -- a roll press machine -- a mixture -- bulk density serves as 1.0 g/cm³ -- as -- rolling out -- 56mm width of face -- cutting -- a short **-like mixture -- the sheet was produced. a mixture -- after carrying out ultrasonic welding of the charge collector tab made from aluminum to the edge of a sheet, in order to remove volatile components, such as a residual solvent and adsorption moisture, completely, the vacuum drying was carried out at 150 degrees C for 16 hours, and the negative electrode was obtained.

[0064] An example 11 and the examples 17-20 (production of a negative electrode) of a comparison the negative electrode shown in Table 6 -- a mixture -- the negative electrode was produced like the example 10 using the slurry.

[0065]

| 項目 | 負極合剤スラリー |
|---------|---------------|
| 実施例 1 1 | 実施例 6 で得た本発明品 |
| 比較例 1 7 | 比較例 7 で得た本発明品 |
| 比較例 1 8 | 比較例 8 で得たもの |
| 比較例 1 9 | 比較例 9 で得たもの |
| 比較例 2 0 | 比較例 1 0 で得たもの |

[Table 6] Table 6

The condition (existence of exfoliation, existence of a crack) of a binder layer and the appearance change after nonaqueous electrolyte immersion were investigated about the obtained electrode. An evaluation result is shown in Table 7.

[0066]

| 項目 | 合剤層の状態 | 非水電解液浸漬後の外観変化* |
|--------------|-------------|----------------|
| 実施例 7 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例 8 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例 9 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例 10 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例 11 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 比較例 11 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例 12 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例 13 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例 14 で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例 15 で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例 16 で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例 17 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例 18 で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例 19 で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例 20 で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |

[Table 7] Table 7

* Observation "surface coating" means that a binder covers the front face of an active material by one 1000 times the scale factor of this with an electron microscope after 50 degrees C and 24-hour immersion.

[0067] The above result shows that it can be satisfied with the electrode using the thermosetting binder resin constituent of this invention of these properties to the electrode only using comparative PVDF or the (A) component being incompatible in the adhesion of a binder layer, flexibility, and electrolytic-solution-proof nature.

[0068] Examples 12-18 and the examples 21-23 (production of a lithium secondary battery) of a comparison As shown in Table 8, the negative electrode obtained in the positive electrode, the examples 10 and 11, and the examples 17 and 18 of a comparison which were acquired in the above-mentioned examples 7-9 and the examples 11-13 of a comparison Combination, It winds through a polyethylene fine porosity film separator with a thickness [of 25 micrometers], and a width of face of 58mm. After producing a spiral-like winding group, the aluminum tab terminal which inserted this in the cell can, welded the nickel tab terminal beforehand welded to the copper foil of a negative-electrode charge collector to the battery can bottom, and was welded to the aluminium foil of a positive-electrode charge collector was welded to the lid. Subsequently, after pouring into a cell container 5ml (the ethylene carbonate / dimethyl carbonate / diethyl carbonate which dissolved the 6 phosphorus-fluoride acid lithium by the concentration of 1M = 1/1 / 1 (capacity factor) mixed liquor) of

nonaqueous electrolyte, this part was sealed in total and the lithium secondary battery of a cylindrical shape with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced.

[0069] After carrying out constant-potential charge of the lithium secondary battery obtained in examples 12-14 and the example 21 of a comparison by 400mA of charging currents, and discharge voltage 4.2V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 2.7V in 800mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. Moreover, after carrying out constant-potential charge of the cell obtained in examples 15 and 17 and the example 22 of a comparison by 750mA of charging currents, and discharge voltage 4.2V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 2.5V in 1500mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. Moreover, after carrying out constant-potential charge of the cell obtained in examples 16 and 18 and the example 23 of a comparison by 900mA of charging currents, and discharge voltage 4.15V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 3.0V in 1800mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. By having made charge and discharge on these conditions into 1 cycle, charge and discharge were repeated until it cut 70% of first time discharge capacity (elevated-temperature life piece judging Rhine) with the ambient temperature of 50 degrees C, and it asked for the number of cycles at that time. A result is shown in Table 8.

[0070]

| 項目 | 正極 | 負極 | サイクル数 |
|-------|------------------|-----------------|-------|
| 実施例12 | 実施例7 (Mn, PVA) | 実施例10 (P, PVA) | 3 0 0 |
| 実施例13 | 実施例7 (Mn, PVA) | 比較例17 (P, PVDF) | 2 5 0 |
| 実施例14 | 比較例11 (Mn, PVDF) | 実施例10 (P, PVA) | 2 8 0 |
| 実施例15 | 実施例8 (Co, PVA) | 実施例11 (G, PVA) | 2 5 0 |
| 実施例16 | 実施例9 (Ni, PVA) | 実施例11 (G, PVA) | 2 8 0 |
| 実施例17 | 比較例12 (Co, PVDF) | 実施例11 (G, PVA) | 2 5 0 |
| 実施例18 | 比較例13 (Ni, PVDF) | 実施例11 (G, PVA) | 2 5 0 |
| 比較例21 | 比較例11 (Mn, PVDF) | 比較例17 (P, PVDF) | 5 0 |
| 比較例22 | 比較例12 (Co, PVDF) | 比較例17 (P, PVDF) | 2 0 0 |
| 比較例23 | 比較例13 (Ni, PVDF) | 比較例18 (G, PVDF) | 1 5 0 |

[Table 8] Table 8

Mn: It is shown that positive active material is a lithium rich manganic acid lithium.

Co: It is shown that positive active material is a cobalt acid lithium.

nickel: It is shown that positive active material is a nickel acid lithium.

P: It is shown that a negative-electrode active material is amorphous carbon.

G: It is shown that a negative-electrode active material is an artificial graphite.

PVA: It is shown that a binder resin constituent is this invention article obtained in the example 1.

PVDF: It is shown that a binder resin constituent is PVDF.

[0071] The positive electrode which used PVDF as a lithium rich manganic acid lithium and binder resin as an active material from Table 8, The cell of the example 21 of a comparison which combined the negative electrode which used PVDF as amorphous carbon and binder resin as an active material It turns out to having reached the life piece in 50 cycles that reinforcement of the lithium secondary battery of this invention of the examples 12-14 which used the thermosetting binder resin constituent of this invention for one [at least] electrode of a positive electrode or a negative electrode is carried out to 250 or more cycles. Although the negative-electrode binder layer exfoliated from the copper foil of a charge collector and the deposit of a metal lithium was observed by this part especially in the example 21 of a comparison when the cell of a life piece was disassembled, it did not accept to the lithium secondary battery of examples 12 and 14. From the above thing, the lithium secondary battery using the thermosetting binder resin constituent of this invention was excellent in the electrolytic-solution-proof nature in the elevated temperature (50 degrees C) near cell use upper limit temperature, and since the swelling by nonaqueous electrolyte is remarkable and small, as a result of

maintaining the good adhesion between the interface of a charge collector and a binder layer, and the active material in a binder layer, the fall of discharge capacity was reduced sharply.

[0072] Example 19 (preparation of thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin)

To the 0.5l. separable flask equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, distillate tubing, and nitrogen gas installation tubing the polyvinyl alcohol (the Unitika, Ltd. make and trade name: Unitika poval UF200G --) of a raw material Average degree of polymerization : 6.3 mass % 24.2g besides 2000 and saponification degree: 98-99-mol % and adsorption moisture (150-degree-C hot-platen top / loss on drying during 30 minutes), Toluene 10g of 322g (NMP) of N-methyl-2-pyrrolidones of a solvent and an azeotropy dehydration solvent was taught, under nitrogen aeration, stirring, it applied for 30 minutes and the temperature up was carried out to 190 degrees C. The middle, from the hit exceeding 180 degrees C, while the moisture in a system carried out azeotropy to toluene, it began to distill. After making the moisture in a system distill off keeping it warm at this temperature for 1 to 2 hours, and making toluene flow back until it was lost substantially, the toluene in a system was distilled off and it cooled to 120 degrees C. The distillate (others [moisture]) was about 2ml. Subsequently, 2.75g (the Wako Pure Chem Industries make, grade for electron microscopes) (it is 0.02Eq as an acid-anhydride radical to 1Eq of alcoholic hydroxyls of polyvinyl alcohol) of dodecenyl succinic-acid anhydrides was added in the dehydration solution of the polyvinyl alcohol in 120-degree-C incubation condition, and the reaction was advanced to it at this temperature for 1 hour. Then, after adding 2.58g (it is 0.05Eq as an acid-anhydride radical to 1Eq of alcoholic hydroxyls of polyvinyl alcohol) of succinic-acid anhydrides and advancing a reaction at this temperature for 1 hour, it cooled to the room temperature and the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin (NMP solution of pitch 8 mass %) of this invention was obtained.

[0073] The weight average molecular weight (value which computed the sodium chloride as a polyethylene oxide polyethylene-glycol reduced property as measurement and palliative by GPC from the calibration curve created using the standard polyethylene oxide polyethylene glycol, using as an eluate the water solution prepared so that it might become the concentration of 0.1 mols/l.) of the obtained this invention article was 73000, and the acid number was 78 KOHmg/g. Moreover, SP values of the obtained thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin were 25.3(MJ/m³)^{1/2}.

[0074] The polyvinyl alcohol of the raw material obtained in the example 1 of preparation and the comparison with PVDF estimated the thermosetting of this invention article obtained in the example 19, and electrolytic-solution-proof nature. The method of producing a film, thermosetting and an electrolytic-solution-proof nature appraisal method, and an electrolytic-solution-proof nature appraisal method are as having been shown previously. Thermosetting and an electrolytic-solution-proof nature evaluation result are shown in Table 9.

[0075]

| 項目 | | 本発明品 | 原料のポリビニルアルコール | PVDF |
|-------|------------|-----------|---------------|------|
| 熱硬化性 | フィルム溶解状態 | 不溶 (原形保持) | 完溶 | 完溶 |
| | 判定 | 良好 | 不良 | 不良 |
| 耐電解液性 | 25℃膨潤率 (%) | 1 | 9 | 16 |
| | 50℃膨潤率 (%) | 2 | 4 | 20 |
| | 判定 | 良好 | 不良 | 普通 |

[Table 9] Table 9

[0076] The above result to general formula (III) It turns out that the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin which has the thermosetting unit shown has the thermosetting which is not acquired in polyvinyl alcohol or PVDF of a raw material, and electrolytic-solution-proof nature.

[0077] Example 20 (positive electrode a mixture preparation of a slurry)

while mixing the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin (NMP solution of pitch 8 mass %) obtained as positive active material in the lithium rich manganic acid lithium ($\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$) of 10 micrometers of mean diameters, the electric conduction assistant (artificial graphite) of 3 micrometers of mean diameters, and the example 19 at the rate of a solid content volume ratio of 80:10:10 and adding NMP which is a solvent if needed -- kneading -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0078] Examples 21 and 22 and the examples 24-26 (positive electrode a mixture preparation of a slurry) of a comparison

the presentation shown in Table 10 -- an example 20 -- the same -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0079]

| 項目 | 正極活物質 (平均粒径 10 μm) | バインダ樹脂 (NMP溶液) |
|-------|--------------------------------|----------------|
| 実施例21 | コバルト酸リチウム | 実施例19で得た本発明品 |
| 実施例22 | ニッケル酸リチウム | 実施例19で得た本発明品 |
| 比較例24 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | PVDF |
| 比較例25 | コバルト酸リチウム | PVDF |
| 比較例26 | ニッケル酸リチウム | PVDF |

[Table 10] Table 10

The rate of a solid content volume ratio of the positive active material as an example 20 with the same electric conduction assistant, an electric conduction assistant, and binder resin is the [0080] as an example 20. [same] Example 23 (negative electrode a mixture preparation of a slurry)

while mixing the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin (NMP solution of pitch 8 mass %) obtained as a negative-electrode active material in amorphous carbon of 20 micrometers of mean diameters, and the example 19 at the rate of a solid content volume ratio of 90:10 and adding NMP if needed -- kneading -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0081] An example 24 and the examples 27-29 (negative electrode a mixture preparation of a slurry) of a comparison

the presentation shown in Table 11 -- an example 23 -- the same -- carrying out -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0082]

| 項目 | 負極活物質 (平均粒径 10 μm) | バインダ樹脂 (NMP溶液) |
|-------|--------------------------------|----------------------------|
| 実施例24 | 人造黒鉛 | 実施例19で得た本発明品 |
| 比較例27 | 非晶質炭素 | PVDF |
| 比較例28 | 人造黒鉛 | PVDF |
| 比較例29 | 人造黒鉛 | 調製例1で得た原料のポリビニルアルコール (水溶液) |

[Table 11] Table 11

The rate of a solid content volume ratio of a negative-electrode active material and binder resin is the [0083] as an example 23. [same] Example 25 (production of a positive electrode)

the positive electrode obtained in the example 20 to both sides of a charge collector (aluminium foil) with a thickness of 20 micrometers -- a mixture -- a slurry -- a mixture -- it applied and dried and the binder layer was formed so that coverage might serve as one side 290 g/m². subsequently, this -- a roll press machine -- a mixture -- bulk density serves as 2.6 g/cm³ -- as -- rolling out -- 54mm width of face -- cutting -- a strip-of-paper-like mixture -- the sheet was produced. a mixture -- after carrying out ultrasonic welding of the charge collector tab made from aluminum to the edge of a sheet, in order to remove volatile components, such as a residual solvent and adsorption moisture, completely, the vacuum drying was carried out at 150 degrees C for 16 hours, and the positive electrode was obtained.

[0084] Examples 26 and 27 and the examples 30-32 (production of a positive electrode) of a comparison

the positive electrode shown in Table 12 -- a mixture -- the positive electrode was produced like the example 25 using the slurry.

[0085]

| 項目 | 正極合剤スラリー |
|---------|-----------------|
| 実施例 2 6 | 実施例 2 1 で得た本発明品 |
| 実施例 2 7 | 実施例 2 2 で得た本発明品 |
| 比較例 3 0 | 比較例 2 4 で得たもの |
| 比較例 3 1 | 比較例 2 5 で得たもの |
| 比較例 3 2 | 比較例 2 6 で得たもの |

[Table 12] Table 12

[0086] Example 28 (production of a negative electrode)

the negative electrode obtained in the example 23 to both sides of a charge collector (copper foil) with a thickness of 10 micrometers -- a mixture -- a slurry -- a mixture -- it applied and dried and the binder layer was formed so that coverage might be set to 65g of one side/, and m2. subsequently, this -- a roll press machine -- a mixture -- bulk density serves as 1.0 g/cm³ -- as -- rolling out -- 56mm width of face -- cutting -- a short *-like mixture -- the sheet was produced. a mixture -- after carrying out ultrasonic welding of the charge collector tab made from aluminum to the edge of a sheet, in order to remove volatile components, such as a residual solvent and adsorption moisture, completely, the vacuum drying was carried out at 150 degrees C for 16 hours, and the negative electrode was obtained.

[0087] An example 29, the examples 33-35 (production of a negative electrode) of a comparison

the negative electrode shown in Table 13 -- a mixture -- the negative electrode was produced like the example 28 using the slurry.

[0088]

| 項目 | 負極合剤スラリー |
|---------|-----------------|
| 実施例 2 9 | 実施例 2 4 で得た本発明品 |
| 比較例 3 3 | 比較例 2 7 で得たもの |
| 比較例 3 4 | 比較例 2 8 で得たもの |
| 比較例 3 5 | 比較例 2 9 で得たもの |

[Table 13] Table 13

The condition (existence of exfoliation, existence of a crack) of a binder layer and the appearance change after nonaqueous electrolyte immersion were investigated about the obtained electrode. An evaluation result is shown in Table 14.

[0089]

| 項目 | 合剤層の状態 | 非水電解液浸漬後の外観変化* |
|------------|-------------|----------------|
| 実施例25で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例26で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例27で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例28で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例29で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 比較例30で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例31で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例32で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例33で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例34で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例35で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |

[Table 14] Table 14

* It is observation [0090] in one 1000 times the scale factor of this with an electron microscope after 50 degree C and 24-hour immersion. The above result shows that it can be satisfied with the electrode using the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin of this invention of these properties to the electrode using comparative PVDF or the polyvinyl alcohol of a raw material being incompatible in the adhesion of a binder layer, flexibility, and electrolytic-solution-proof nature.

[0091] Examples 30-36 and the examples 36-38 (production of a lithium secondary battery) of a comparison As shown in Table 15, the negative electrode obtained in the positive electrode, the examples 28 and 29, and the examples 33 and 34 of a comparison which were acquired in the above-mentioned examples 25-27 and the examples 30-32 of a comparison Combination, It winds through a polyethylene fine porosity film separator with a thickness [of 25 micrometers], and a width of face of 58mm. After producing a spiral-like winding group, the aluminum tab terminal which inserted this in the cell can, welded the nickel tab terminal beforehand welded to the copper foil of a negative-electrode charge collector to the battery can bottom, and was welded to the aluminium foil of a positive-electrode charge collector was welded to the lid. Subsequently, after pouring into a cell container 5ml (the ethylene carbonate / dimethyl carbonate / diethyl carbonate which dissolved the 6 phosphorus-fluoride acid lithium by the concentration of 1M = 1/1 / 1 (capacity factor) mixed liquor) of nonaqueous electrolyte, this part was sealed in total and the lithium secondary battery of a cylindrical shape with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced.

[0092] After carrying out constant-potential charge of the lithium secondary battery obtained in examples 30-32 and the example 36 of a comparison by 400mA of charging currents, and discharge voltage 4.2V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 2.7V in 800mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. Moreover, after carrying out constant-potential charge of the cell obtained in examples 33 and 35 and the example 37 of a comparison by 750mA of charging currents, and discharge voltage 4.2V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 2.5V in 1500mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. Moreover, after carrying out constant-potential charge of the cell obtained in examples 34 and 36 and the example 38 of a comparison by 900mA of charging currents, and discharge voltage 4.15V, it discharged until it amounted to termination electrical-potential-difference 3.0V in 1800mA of discharge currents, and first time discharge capacity was measured. By having made charge and discharge on these conditions into 1 cycle, charge and discharge were repeated until it cut 70% of first time discharge capacity (elevated-temperature life piece judging Rhine) with the ambient temperature of 50 degrees C, and it asked for the number of cycles at that time. A result is shown in Table 15.

[0093]

| 項目 | 正極 | 負極 | サイクル数 |
|-------|------------------|-----------------|-------|
| 実施例30 | 実施例25 (Mn, PVA) | 実施例28 (P, PVA) | 300 |
| 実施例31 | 実施例25 (Mn, PVA) | 比較例33 (P, PVDF) | 250 |
| 実施例32 | 比較例30 (Mn, PVDF) | 実施例28 (P, PVA) | 280 |
| 実施例33 | 実施例26 (Co, PVA) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 実施例34 | 実施例27 (Ni, PVA) | 実施例29 (G, PVA) | 280 |
| 実施例35 | 比較例31 (Co, PVDF) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 実施例36 | 比較例32 (Ni, PVDF) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 比較例36 | 比較例30 (Mn, PVDF) | 比較例33 (P, PVDF) | 50 |
| 比較例37 | 比較例31 (Co, PVDF) | 比較例33 (P, PVDF) | 200 |
| 比較例38 | 比較例32 (Ni, PVDF) | 比較例34 (G, PVDF) | 150 |

[Table 15] Table 15

Mn: It is shown that positive active material is a lithium rich manganic acid lithium.

Co: It is shown that positive active material is a cobalt acid lithium.

nickel: It is shown that positive active material is a nickel acid lithium.

P: It is shown that a negative-electrode active material is amorphous carbon.

G: It is shown that a negative-electrode active material is an artificial graphite.

PVA: It is shown that binder resin is this invention article obtained in the example 19.

PVDF: It is shown that binder resin is PVDF.

[0094] The positive electrode which used PVDF as a lithium rich manganic acid lithium and binder resin as an active material from Table 15, The cell of the example 36 of a comparison which combined the negative electrode which used PVDF as amorphous carbon and binder resin as an active material It turns out to having reached the life piece in 50 cycles that reinforcement of the lithium secondary battery of this invention of the examples 30-32 which used the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin of this invention for one [at least] electrode of a positive electrode or a negative electrode is carried out to 250 or more cycles.

[0095] Although the negative-electrode binder layer exfoliated from the copper foil of a charge collector and the deposit of a metal lithium was observed by this part especially in the example 36 of a comparison when the cell of a life piece was disassembled, it did not accept to the lithium secondary battery of this invention of examples 30 and 32. since it is small, as a result of the lithium secondary battery using the thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin of this invention is excellent in the electrolytic solution-proof in the elevated temperature (50 degrees C) near cell use upper limit temperature, and the swelling by nonaqueous electrolyte boiled it markedly, and maintaining the good adhesion between the interface of a charge collector and a binder layer, and the active material in a binder layer from the above thing, the fall of discharge capacity was reduced sharply.

[0096]

[Effect of the Invention] This invention can offer the thermosetting good polyvinyl alcohol system binder resin of flexibility and flexibility which is excellent in the electrolytic-solution-proof nature in the elevated temperature (50 degrees C) near the use upper limit temperature of a lithium secondary battery, and does not have the crack of a binder layer, and exfoliation and omission at a cell production process. moreover, the mixture containing said thermosetting polyvinyl alcohol system binder resin -- the fall of the energy capacity in [conventionally which was produced by using the electrode obtained from a slurry, using PVDF as binder resin / cell] a 50-degree C charge-and-discharge cycle -- large -- it can decrease -- an elevated temperature -- a long lasting nonaqueous electrolyte system rechargeable battery can be offered.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-157851

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
C08F 8/00
C08L 29/04
C08L 33/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-254775

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.08.2002

(72)Inventor : SUZUKI KENJI
MASHITA KIYOTAKA
SONOBE HIROYUKI
NAKAZAWA SATORU
HABA EISUKE
ITO TOSHIHIKO
NISHIMURA SHIN
NARISAWA TSUNEO

(30)Priority

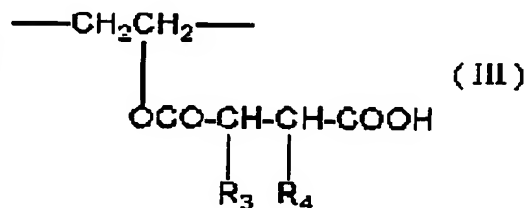
Priority number : 2001261105 Priority date : 30.08.2001 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING POLYVINYL ALCOHOL-BASED BINDER RESIN COMPOSITION, MIX SLURRY, ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND THERMOSETTING POLYVINYL ALCOHOL-BASED BINDER RESIN FOR ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyvinyl alcohol-based thermosetting binder resin composition having excellent electrolyte resistance at a high temperature (50° C) close to an upper limit temperature in using a lithium secondary battery and excellent elasticity and flexibility, and causing no crack, no peeling and no falling of a mix layer in a manufacturing process; mix slurry having the thermosetting binder resin composition and a positive electrode active material or a negative electrode active material; an electrode obtained by applying the mix slurry to a collector and drying it; a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of substantially reducing a decline of energy capacity in a charge and discharge cycle at 50° C by using the electrode.

SOLUTION: (A) Thermosetting polyvinyl alcohol-based resin, (B) an acrylic resin-based plasticizer and (C) the thermosetting binder resin composition containing a solvent; a thermosetting polyvinyl alcohol-based binder resin having a thermosetting unit shown by general formula (III) and the thermosetting binder resin composition containing the solvent; the mix slurry containing the binder resin composition, are used in these electrode and nonaqueous electrolyte secondary



battery. (one of R3 and R4, is hydrogen, and the other is an alkenyl group).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-157851

(P2003-157851A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 4/62 | | H 0 1 M 4/62 | Z 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 F 8/00 | | C 0 8 F 8/00 | 4 J 1 0 0 |
| C 0 8 L 29/04 | | C 0 8 L 29/04 | S 5 H 0 2 9 |
| | 33/00 | | 5 H 0 5 0 |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | C |
| 審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-254775 (P2002-254775)

(22) 出願日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(31) 優先権主張番号 特願2001-261105 (P2001-261105)

(32) 優先日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 鈴木 健司

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

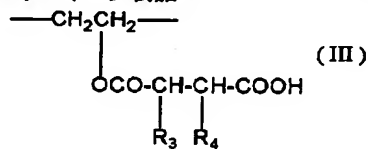
(54) 【発明の名称】 熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂組成物、合剤スラリー、電極、非水電解液系二次電池及び電極材料用の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の使用上限温度に近い高温 (50℃) での耐電解液性に優れ、かつ、電池製造工程で合剤層の割れ、剥離・脱落のない柔軟性・可とう性の良好なポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物；該熱硬化性バインダ樹脂組成物と正極活物質又は負極活物質を有する合剤スラリー；該合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られる電極；該電極を用いて50℃での充放電サイクルにおけるエネルギー容量の低下を大幅に低減できる高温長寿命の非水電解液系二次電池を提供すること。

【解決手段】 (A) 熱硬化性ポリビニルアルコール系樹脂、(B) アクリル樹脂系可塑剤及び (C) 溶剤を含む熱硬化性バインダ樹脂組成物；一般式 (III) で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂及び溶剤を含む熱硬化性バインダ樹脂組成物；該バインダ樹脂組成物を含む合剤スラリー、これを用いた電極及び非水電解液系二次電池。

【化1】



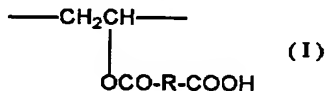
(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂、(B) アクリル樹脂系可塑剤及び(C) 溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、一般式(I)で示される熱硬化性ユニットを有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

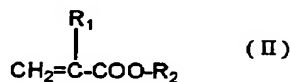
【化1】



(式中、Rは二価の有機基を表す。)

【請求項3】 (B) 成分が、一般式(II)で示される単量体の重合物又は該重合物の誘導体であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【化2】

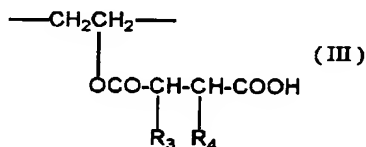


(式中、R₁は水素又はメチル基を表し、R₂は水素、グリシジル基又は炭素原子数6～18のアルキル基を表す。)

【請求項4】 (C) 成分が、含窒素系有機溶剤又はそれを含む混合溶剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【請求項5】 一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂及び溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【化3】



(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

【請求項6】 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル基であることを特徴とする請求項5記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【請求項7】 溶解性パラメータが24.5～26.5 (MJ/m³)^{1/2}である熱硬化性バインダ樹脂及び溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物と、正極活物質又は負極活物質を含むことを特徴とする合剤スラリー。

【請求項9】 正極活物質が、充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるリチウム含有金属複合酸化物であることを特徴とする請求項8記載の合剤スラ

リー。

【請求項10】 負極活物質が、充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる炭素材料であることを特徴とする請求項8記載の合剤スラリー。

【請求項11】 請求項8～10のいずれか1項記載の合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られることを特徴とする電極。

【請求項12】 請求項11記載の電極を用いることを特徴とする非水電解液系二次電池。

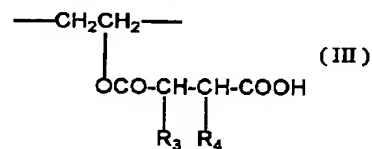
【請求項13】 電極と、鎖状有機溶剤を含む電解液とを含む非水電解液系二次電池において、電極が、熱硬化性バインダ樹脂組成物と、正極活物質又は負極活物質を含む合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られるものであり、該熱硬化性バインダ樹脂の溶解性パラメータ(SP値)と、該鎖状有機溶剤のSP値の差が、3 (MJ/m³)^{1/2}以上であることを特徴とする非水電解液系二次電池。

【請求項14】 電解液に対する熱硬化性バインダ樹脂の50℃における膨潤度が25℃における膨潤度より大きく、かつ、50℃における膨潤度が、10%未満であることを特徴とする請求項13記載の非水電解液系二次電池。

【請求項15】 熱硬化性バインダ樹脂が捲回性を有することを特徴とする請求項13記載の非水電解液系二次電池。

【請求項16】 熱硬化性バインダ樹脂が、一般式(II)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂であることを特徴とする請求項13記載の非水電解液系二次電池。

【化4】

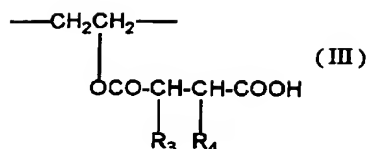


(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

【請求項17】 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル基であることを特徴とする請求項16記載の非水電解液系二次電池。

【請求項18】 熱硬化性バインダ樹脂組成物が、(A) 熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂、(B) アクリル樹脂系可塑剤及び(C) 溶剤を含むことを特徴とする請求項13記載の非水電解液系二次電池。

【請求項19】 非水電解液系二次電池の電極材料用の、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂。



(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

【請求項20】 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル基であることを特徴とする請求項19記載の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物、合剤スラリー、電極、非水電解液系二次電池及び非水電解液系二次電池の電極材料用の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、ポータブル化が進み、その電源としてエネルギー密度が高く、長寿命の二次電池が望まれている。近年、エネルギー密度を大幅に向上できる非水電解液系リチウムイオン二次電池（以下、リチウム二次電池という）が開発され、急速に普及している。このリチウム二次電池は、正極の活物質として、リチウム含有金属複合酸化物を用い、負極の活物質として、リチウムイオンの層間への挿入（リチウム層間化合物の形成）及び放出が可能な多層構造を有する炭素材料を主に用いている。正極、負極の電極板は、これらの活物質とバインダ樹脂組成物（バインダ樹脂+N-メチル-2-ピロリドンあるいは水等の溶剤）とを、混練して合剤スラリーを調合し、これを集電体である金属箔上に両面塗布し、溶剤を乾燥除去して合剤層を形成後、ロールプレス機で圧縮成形して作製されている。このバインダ樹脂としては、正極、負極ともポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという）が多用されている。

【0003】しかしながら、PVDFをバインダ樹脂として使用した場合、集電体と合剤層との界面の密着性が劣るため、(1)正極、負極の極板の裁断あるいは前記の極板をセパレータを介して渦巻き状に捲回する工程で合剤層の一部又は全部が集電体から剥離・脱落する、

(2)リチウム二次電池の充放電で負極活物質の炭素材料が膨張・収縮するため、合剤層の一部又は全部が集電体から剥離・脱落する、等の問題があり、リチウム二次電池の充放電サイクルにおけるエネルギー容量の低下の一因となっていた。

【0004】この問題の解決方法として、例えば、特開平6-172452号公報には、フッ化ビニリデンを主成分とし、これに少量の不飽和二塩基酸モノエステルを共重合して得られたフッ化ビニリデン系共重合体を用いることの開示がある。しかし、このようなフッ化ビニリ

デン系共重合体をバインダ樹脂とした場合、集電体と合剤層との界面の密着性は大幅に向上する反面、(1)結晶性の低下により捲回後に注液される電解液に対する耐性（以下、耐電解液性という）が低下して膨潤しやすくなり、集電体と合剤層との界面の接触及び合剤層中の活物質間の接触がルーズになり、このことが極板全体の導電ネットワークの崩壊につながって、電池のエネルギー容量が低下する、(2)高電圧下では腐食性の強いフッ化水素の脱離・生成をとまなう分解が起こりやすくなり、内圧が上昇して電池が機能しなくなる、といった弊害があり、本質的な問題の解決には至っていない。

【0005】また、PVDF等の含フッ素系に代わるバインダ樹脂として、例えば、特開平5-74461号公報にはスチレン・ブタジエン・ゴム（以下、SBRという）等のジエン系合成ゴムを用いることが提案されている。しかし、SBR等のジエン系合成ゴムは、それ自体では耐電解液性が良好なものが多いものの、合剤スラリー中での活物質の安定性が著しく劣り、活物質が沈降しやすい。このためセルロース等の増粘剤あるいは界面活性剤などの添加が必要となり、これらの添加剤が電解液に溶解するため、リチウム二次電池のエネルギー容量が低下する問題があった。一方、上記含フッ素系あるいはゴム系のバインダ樹脂とは性質の異なる材料系も提案されている。例えば、特開平9-115506号公報、特開平11-67215号公報、特開平11-67216号公報及び特開平11-250915号公報にはポリビニルアルコールを主体とする水素結合型バインダ樹脂の開示がある。

【0006】しかしながら、これらのポリビニルアルコール系バインダ樹脂はいずれも熱可塑性であるため、リチウム二次電池の使用上限温度に近い高温（50℃）における耐電解液性が不十分であり、リチウム二次電池の高温寿命が短く、また、結晶性を有する堅いポリマであるため、単独の使用では、柔軟性・可とう性が不十分であり、ロールプレス成形あるいは捲回工程で合剤層の割れ、剥離・脱落が発生して、正常なリチウム二次電池が作製しにくいという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池の使用上限温度に近い高温（50℃）での耐電解液性に優れ、かつ、電池製造工程で合剤層の割れ、剥離・脱落のない柔軟性・可とう性の良好なポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、少なくとも、前記のポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物と正極活物質又は負極活物質を有する合剤スラリーを提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記の合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られる電極を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記の電極を用いて50℃での充放電サイクルにおける

エネルギー容量の低下を大幅に低減できる高温長寿命の非水電解液系二次電池を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、非水電解液系二次電池の電極材料用の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を提供することにある。

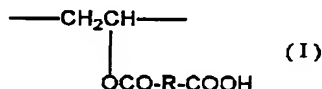
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂組成物、合剤スラリー、電極、非水電解液系二次電池及び非水電解液系二次電池の電極材料用の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を提供するものである。

1. (A) 熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂、(B) アクリル樹脂系可塑剤及び(C) 溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。
2. (A) 成分が、一般式(I)で示される熱硬化性ユニットを有することを特徴とする上記1記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【0009】

【化5】



(式中、Rは二価の有機基を表す。)

3. (B) 成分が、一般式(II)で示される単量体の重合物又は該重合物の誘導体であることを特徴とする上記1記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【0010】

【化6】

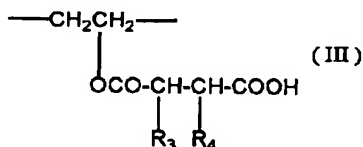


(式中、R₁は水素又はメチル基を表し、R₂は水素、グリシジル基又は炭素原子数6～18のアルキル基を表す。)

4. (C) 成分が、含窒素系有機溶剤又はそれを含む混合溶剤であることを特徴とする上記1～3のいずれか1項記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。
5. 一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂及び溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【0011】

【化7】



(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

6. 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル

基であることを特徴とする上記5記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物。

7. 溶解性パラメータが24.5～26.5(MJ/m³)^{1/2}である熱硬化性バインダ樹脂及び溶剤を含むことを特徴とする熱硬化性バインダ樹脂組成物。

【0012】8. 上記1～7のいずれか1項記載の熱硬化性バインダ樹脂組成物と、正極活物質又は負極活物質を含むことを特徴とする合剤スラリー。

9. 正極活物質が、充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるリチウム含有金属複合酸化物であることを特徴とする上記8記載の合剤スラリー。

10. 負極活物質が、充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる炭素材料であることを特徴とする上記8記載の合剤スラリー。

11. 上記8～10のいずれか1項記載の合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られることを特徴とする電極。

12. 上記11記載の電極を用いることを特徴とする非水電解液系二次電池。

13. 電極と、鎖状有機溶剤を含む電解液とを含む非水電解液系二次電池において、電極が、熱硬化性バインダ樹脂組成物と、正極活物質又は負極活物質を含む合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られるものであり、該熱硬化性バインダ樹脂の溶解性パラメータ(SP値)と、該鎖状有機溶剤のSP値の差が、3(MJ/m³)^{1/2}以上であることを特徴とする非水電解液系二次電池。

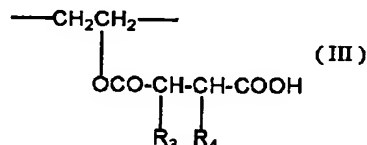
14. 電解液に対する熱硬化性バインダ樹脂の50℃における膨潤度が25℃における膨潤度より大きく、かつ、50℃における膨潤度が10%未満であることを特徴とする上記13記載の非水電解液系二次電池。

15. 熱硬化性バインダ樹脂が捲回性を有することを特徴とする上記13記載の非水電解液系二次電池。

16. 熱硬化性バインダ樹脂が、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂であることを特徴とする上記13記載の非水電解液系二次電池。

【0013】

【化8】



(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

17. 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル基であることを特徴とする上記16記載の非水電解液系二次電池。

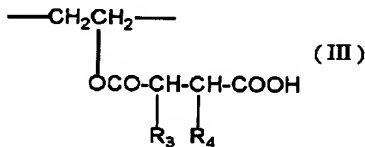
18. 熱硬化性バインダ樹脂組成物が、(A) 熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂、(B) アクリル

樹脂系可塑剤及び(C)溶剤を含むことを特徴とする上記13記載の非水電解液系二次電池。

19. 非水電解液系二次電池の電極材料用の、一般式(II)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂。

【0014】

【化9】



(式中、R₃、R₄は、一方が水素、他方がアルケニル基を表す。)

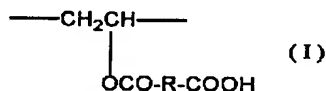
20. 熱硬化性ユニット中のアルケニル基が、ドデセニル基であることを特徴とする上記19記載の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物において、(A)熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂は、ポリビニルアルコール系樹脂に熱硬化性ユニットを導入することにより得られる。例えば、熱硬化性ユニットとしてカルボキシル基、エポキシ基等を導入したポリビニルアルコール系樹脂が挙げられる。このうち、カルボキシル基を導入したポリビニルアルコール系樹脂が熱硬化性と保存安定性の両立の点で好ましく、なかでもカルボキシル基導入の容易さ等の点で、一般式(I)

【0016】

【化10】



(式中、Rは二価の有機基を表す)で示される熱硬化性ユニットを有するポリビニルアルコール系樹脂がより好ましい。これらの(A)成分は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることが好ましい。

【0017】ポリビニルアルコール系樹脂への上記一般式(I)で示される熱硬化性ユニットの導入は、通常、ポリビニルアルコール系樹脂に環状酸無水物を反応させて行う。この際、環状酸無水物としてアルケニルコハク酸無水物を使用すると、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂が得られる。以下特に断らない限り「環状酸無水物」は「アルケニルコハク酸無水物」も含むものとする。

【0018】ポリビニルアルコール系樹脂としては、特に制限はないが、耐電解液性等の点で、けん化度(JIS K 6726:ポリビニルアルコールの試験方法に準拠する)が、85モル%以上が好ましく、90モル%

以上がより好ましく、95モル%以上が特に好ましく、98モル%以上が極めて好ましい。また、平均重合度(JIS K 6726:ポリビニルアルコールの試験方法に準拠する)は、500~5,000が好ましく、1,000~3,000がより好ましく、1,500~2,500であることが特に好ましい。平均重合度が500未満であると、合剤スラリー中の活物質が沈降しやすく保存安定性に劣り、平均重合度が5,000を超えると、溶剤への溶解性が低下して取扱いが困難になる傾向がある。

【0019】なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂は、各種の変性体(例えば、側鎖に長鎖アルキル基等が部分的に導入されたものなど)であってもよい。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、単独で又は二種類以上組み合わせ用いられる。上記環状酸無水物としては、特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸無水物、イタコン酸無水物、コハク酸無水物、シトラコン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、メチルシクロペンタジエンのマレイン酸無水物付加物、アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、テトラプロモフタル酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリノレイン酸付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物、トリメリット酸無水物などが挙げられる。これらのうちではポリビニルアルコール系樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基との反応性、得られる(A)成分の熱硬化性等の点で立体障害の少ないコハク酸無水物が好ましい。これらの環状酸無水物は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0020】一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を製造するために使用するアルケニルコハク酸無水物としては、特に制限はないが、柔軟性・可とう性等の点で、ドデセニル基(炭素数12のアルケニル基)を有するものが好ましい。これらのアルケニルコハク酸無水物は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。また、熱硬化性や結晶性等の調節などを目的に、アルケニルコハク酸無水物以外の環状酸無水物を併用してもよい。

【0021】ポリビニルアルコール系樹脂とアルケニルコハク酸無水物以外の環状酸無水物の反応割合は、ポリビニルアルコール系樹脂のアルコール性ヒドロキシル基1当量に対して、環状酸無水物の酸無水物基が0.01~0.50当量であることが好ましく、0.03~0.30当量であることがより好ましく、0.05~0.20当

量であることが特に好ましい。環状酸無水物の酸無水物基が0.01当量未満であると、得られる(A)成分の熱硬化性が低下し、耐電解液性が低下する傾向があり、0.50当量を超えると、熱硬化後の架橋密度が大きくなり過ぎて脆弱となり、電池製造工程での合剤層の割れ、剥離・脱落が発生して、正常な電池が作製しにくくなる傾向があり、また、環状酸無水物が未反応物として残留する傾向がある。

【0022】ポリビニルアルコール系樹脂とアルケニルコハク酸無水物(＋他の環状酸無水物)の反応割合は、特に制限はないが、ポリビニルアルコール系樹脂のアルコール性ヒドロキシル基1当量に対して、アルケニルコハク酸無水物(＋他の環状酸無水物)の酸無水物基が0.001～0.50当量が好ましく、0.005～0.30当量がより好ましく、0.01～0.20当量が特に好ましい。アルケニルコハク酸無水物(＋他の環状酸無水物)の酸無水物基が0.001当量未満であると、柔軟性・可とう性等が不十分となる傾向があり、また、熱硬化性が低下し、耐電解液性が低下する傾向があり、0.50当量を超えると、熱硬化後の架橋密度が大きくなり過ぎて脆弱となり、電池製造工程で合剤層の割れ、剥離・脱落が発生して、正常な電池が作製しにくくなる傾向があり、また、結晶性が低下し、耐電解液性が低下する傾向があり、また、アルケニルコハク酸無水物(＋他の環状酸無水物)が未反応物として残留する傾向がある。

【0023】上記ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との反応は、有機溶剤中、実質的に無水の状態で行うことが好ましい。有機溶剤は、特に制限はなく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等のウレア類、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン等のラクトン類、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等のエステル類、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン等の炭化水素類、スルホラン等のスルホン類などが挙げられる。これらのうちではポリビニルアルコール系樹脂に対する高溶解性、ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との高反応促進性等の点で含窒素系有機溶剤のアミド類、ウレア類が好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との反応を阻害しやすい活性水素をもっていない等の点で、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレアがより好ま

しく、中でもN-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。これらの有機溶剤は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0024】有機溶剤の使用量は、ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との総量100質量部に対して、50～10,000質量部が好ましく、200～5,000質量部がより好ましく、300～3,000質量部とすることが特に好ましい。この使用量が50質量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすく、10,000質量部を超えると反応が完結しにくくなる。

【0025】ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との反応温度は、40～250℃が好ましく、60～200℃がより好ましく、80～150℃とすることが特に好ましい。また、反応時間は、10分以上が好ましく、30分～10時間がより好ましく、1～5時間とすることが特に好ましい。反応温度が40℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい。反応温度が250℃を超えると副反応により系がゲル化することがあり、反応が制御しにくくなる。また、反応時間が10分未満では反応が完結しにくくなる。

【0026】ポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との反応においては、必要に応じて触媒を用いることができる。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ジブチルチンジラウレート、1,3-ジアセトキシテトラブチルジスタノキサン等の有機スズ類、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテート、塩化テトラフェルホスホニウム、塩化トリフェニルメチルホスホニウム、臭化テトラメチルホスホニウム等の四級オニウム塩類、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド等の有機リン化合物類、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム等の有機酸アルカリ金属塩類、塩化亜鉛、塩化鉄、塩

化リチウム、臭化リチウム等の無機塩類、オクタカルボニルニコバルト（コバルトカルボニル）等の金属カルボニル化合物類、テトラブトキシチタン等の金属エーテル化合物類などが挙げられる。これらの触媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。これらの触媒の使用量は、反応系の固形分に対して0.01～10質量%程度である。本発明の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂の溶解性パラメータは、好ましくは23.5～27.5 (MJ/m³)^{1/2}、さらに好ましくは24.5～26.5 (MJ/m³)^{1/2}である。

【0027】本発明における（B）成分のアクリル樹脂系可塑剤としては、電極に捲回性を付与するものであれば特に制限はなく、例えば、一般式（II）

【0028】

【化11】



（式中、R₁は水素又はメチル基を表し、R₂は水素、グリシジル基又は炭素原子数6～18のアルキル基を表す）で示される単量体の重合物又は該重合物の誘導体が好ましく、一般式（II）におけるR₂が、炭素原子数6～18のアルキル基の単量体と、水素又はグリシジル基の単量体との共重合物又は該共重合物の誘導体がより好ましく、一般式（II）におけるR₁が水素でR₂が炭素原子数12のアルキル基の単量体（ラウリルアクリレート）／R₁が水素でR₂が水素の単量体（アクリル酸）共重合物の誘導体が特に好ましい。R₂のアルキル基の炭素原子数が6未満では耐電解液性が低下する。一方、炭素原子数が18を超えると重合性が低下する。これらの（B）成分は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0029】ラウリルアクリレート／アクリル酸共重合物を（B）成分の前駆体として用いる場合、その重量平均分子量は、1,000～1,000,000が好ましく、1,000～100,000がより好ましく、1,000～10,000であることが特に好ましい。重量平均分子量が1,000未満では可塑剤としての機能が十分発揮できず、重量平均分子量が1,000,000を超えると、（A）成分との相容性や溶剤への溶解性が低下し取扱いが困難になる。また、酸価は、10～50 KOHmg/gが好ましく、30～200 KOHmg/gがより好ましく、50～150 KOHmg/gであることが特に好ましい。酸価が10 KOHmg/g未満では誘導体化しにくくなり、酸価が50 KOHmg/gを超えると可塑剤としての機能が低下する。

【0030】（B）成分としてラウリルアクリレート／アクリル酸共重合物の誘導体を用いる場合、その誘導体としては、例えば、ラウリルアクリレート／アクリル酸共重合物とポリオキサゾリン、ポリイソシアナート、メ

ラミン樹脂、ポリカルボジイミド、ポリオール、ポリアミン、エポキシ樹脂等との反応物が挙げられる。これらのうちでは、誘導体化が容易、（A）成分との相容性、本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物への高可塑性付与等の点で、ラウリルアクリレート／アクリル酸共重合物とエポキシ樹脂との反応物が好ましい。

【0031】上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂等の二官能芳香族グリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能芳香族グリシジルエーテル、ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ジブromネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ヘキサジオール型エポキシ樹脂等の二官能脂肪族グリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の二官能脂環式グリシジルエーテル、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等の多官能脂肪族グリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル等の二官能芳香族グリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、水添ダイマー酸ジグリシジルエステル等の二官能脂環式グリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリフルオロメチルアニリン等の二官能芳香族グリシジリアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス（N,N-グリシジリアミノメチル）シクロヘキサン、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール等の多官能芳香族グリシジリアミン、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキソド等の二官能脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン等の二官能複素環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の多官能複素環式エポキシ樹脂、オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等の二官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂、上記した二官能タイプのエポキシ樹脂と脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、アルキレンエーテル結合含有ジカルボン酸、アルキレンカーボネート結合含有ジカルボン酸、ブタジエン結合含有ジカルボン酸、水添ブタジエン結合含有ジカルボン酸、ジメチルシロキ

サン結合含有ジカルボン酸等)及び/又は脂環式ジカルボン酸(1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等)との鎖伸長反応で得られたエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0032】これらの中では、本発明のポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物の可塑性と熱硬化性の両立等の点で二官能タイプのエポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。ラウリルアクリレート/アクリル酸共重合体とエポキシ樹脂との反応割合は、ラウリルアクリレート/アクリル酸共重合体のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ樹脂のエポキシ基が0.01~5当量が好ましく、0.1~4当量がより好ましく、0.3~3当量が特に好ましく、0.5~2当量が極めて好ましい。エポキシ樹脂のエポキシ基が0.01当量未満では、(A)成分との相溶性や本発明のポリビニルアルコール系の熱硬化性バインダ樹脂組成物の可塑性が不十分となり、エポキシ樹脂のエポキシ基が5当量を超えると、副反応による架橋形成が過多となり反応系がゲル化しやすくなる。

【0033】ラウリルアクリレート/アクリル酸共重合体とエポキシ樹脂との反応温度は、40~250℃が好ましく、60~200℃がより好ましく、80~150℃とすることが特に好ましい。また、反応時間は、10分以上が好ましく、30分~10時間がより好ましく、1~5時間とすることが特に好ましい。反応温度が40℃未満では反応が完結しにくく、反応温度が250℃を超えると副反応により系がゲル化することがあり、反応が制御しにくくなる。また、反応時間が10分未満では反応が完結しにくくなる。

【0034】本発明における(C)成分としては、特に制限はないが、例えば、水、アルコール類の他、先に述べたポリビニルアルコール系樹脂と環状酸無水物との反応に使用できる有機溶剤がそのまま挙げられる。これらのうちではアミド類、ウレア類といった含窒素系有機溶剤が好ましく、中でもN-メチル-2-ピロリドン又はそれを含む混合溶剤がより好ましい。これらの(C)成分は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0035】本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)成分100質量部に対して(B)成分を1~50質量部とすることが好ましく、3~30質量部とすることがより好ましく、5~20質量部とすることが特に好ましい。(B)成分が1質量部未満であると、可塑性が不十分であり、(B)成分が50質量部を超えると、熱硬化性が低下し、耐電解液性が低下する。なお、(C)成分の配合割合については、後の合剤スラリー調合工程で、必要に応じて(C)成分を足すため、希釈しすぎない任意の量とされる。なお、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹

脂を含む熱硬化性バインダ樹脂組成物は、(B)成分を使用しなくても電極に捲回性を付与することができる。

【0036】本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物には、必要に応じて(A)、(B)及び(C)成分以外の材料、例えば、合剤スラリー中の活物質の沈降を防止するためのチクソトロピー性付与剤、増粘剤、分散剤や電極塗工性を改善するための消泡剤、レベリング剤といった各種添加剤などを配合することもできる。

【0037】本発明の第1の合剤スラリーは、少なくとも、上記の成分(A)、(B)及び(C)成分を含む熱硬化性バインダ樹脂組成物と正極活物質又は負極活物質を有する。また、本発明の第2の合剤スラリーは、少なくとも、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂及び溶剤を含む熱硬化性バインダ樹脂組成物と正極活物質又は負極活物質を有する。前記の溶剤としては、特に制限はないが、例えば、水、アルコール類の他、先に述べたアルケニルコハク酸無水物(十他の環状酸無水物)との反応に使用できる有機溶剤がそのまま挙げられる。これらのうちではアミド類、ウレア類といった含窒素系有機溶剤が好ましく、中でもN-メチル-2-ピロリドン又はそれを含む混合溶剤がより好ましい。これらの溶剤は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0038】前記の正極及び負極活物質としては、リチウム二次電池の充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものであれば特に制限はない。正極活物質としては、例えば、リチウム及び鉄、コバルト、ニッケル、マンガンから選ばれる1種類以上の金属を少なくとも含有するリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。一方、負極活物質としては、例えば、非晶質炭素、黒鉛、炭素繊維、コークス、活性炭等の炭素材料が好ましく、このような炭素材料とシリコン、すず、銀等の金属又はこれらの酸化物との複合物なども使用できる。これらの活物質は単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。なお、正極の合剤スラリーには、カーボンブラックやアセチレンブラック等の導電助剤を単独で又は二種以上組み合わせて添加することもできる。

【0039】合剤スラリー中の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂と正極活物質又は負極活物質との体積比率[バインダ樹脂/活物質]は、[1/99]~[20/80]が好ましい。この体積比率[バインダ樹脂/活物質]が[1/99]未満では、電池製造工程で合剤層の割れ、剥離・脱落が発生して、正常な電極及び電池が作製しにくく、[20/80]を超えると、リチウム二次電池のエネルギー容量が低下する傾向がある。なお、溶剤の配合割合については、希釈しすぎない任意の量とされる。

【0040】本発明の電極は、上記合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥して得られ、その電極を用いて本発明の非水電解液系二次電池が作製される。本発明の電極並び

に非水電解液系二次電池の作製方法については、特に制約はなく、いずれも公知の方法を利用できる。

【0041】本発明の非水電解液系二次電池の非水電解液としては、二次電池としての機能を発揮させるものであれば特に制限はないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン等のオキサラン類、アセトニトリル、ニトロメタン、N-メチル-2-ピロリドン等の含窒素類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル等のエステル類、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、スルホラン等のスルホラン類、3-メチル-2-オキサソリジノン等のオキサソリジノン類、1, 3-プロパンサルトン、4-ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類などの有機溶剤に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiI 、 LiCl 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などの電解質を溶解した溶液が挙げられる。これらの中では、カーボネート類に LiPF_6 を溶解した非水電解液が好ましい。非水電解液の有機溶剤は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0042】非水電解液の鎖状溶剤の溶解性パラメータ(SP値)は、使用するバインダ樹脂のSP値と3(MJ/m³)^{1/2}以上の差のあるものが好ましい。この差が3(MJ/m³)^{1/2}より少ないと樹脂と溶剤との親和性が高くなり過ぎて、樹脂の膨潤が起こり易くなるので好ましくない。本発明の実施例で使用している鎖状溶剤であるジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのSP値は、20.3(MJ/m³)^{1/2}及び18.0(MJ/m³)^{1/2}であり、環状溶剤であるエチレンカーボネートのSP値は、30.1(MJ/m³)^{1/2}である。

【0043】なお、バインダ樹脂のSP値は、化学構造から計算により求める(沖津俊直: "1DP21ポリマーブレンドに対する溶解性パラメータ(SP)の役割", 第2回ポリマー材料フォーラム要旨集, 167-168(1993)), また、電解液中の有機溶剤のSP値は、純熱力学的に決定された値である(A. F. M. Barton, Chem. Rev., 75, 731(1975); 向井淳二、金城徳幸: 技術者のための実学高分子、東

京、株式会社講談社、1981、P. 80-85; 三原一幸: 解説塗料学、東京、株式会社理工出版社、1971、P. 115-116)。

ただし、PVDFのSP値は計算値(14.1(MJ/m³)^{1/2})と実測値(23.2(MJ/m³)^{1/2})の値の違いが大きいため、本発明におけるPVDFのSP値は実測値となる。

【0044】また、本発明の非水電解液系二次電池において、電解液に対する熱硬化性バインダ樹脂の50℃における膨潤度は、10%未満、好ましくは5%未満が望ましい。理想的な結着状態にある熱硬化性バインダ樹脂が電解液に過度に膨潤すると、活物質間や活物質と集電体との距離が離れ接触不良を起す。また、電解液中で熱硬化性バインダ樹脂の接着力が低下すると、熱硬化性バインダ樹脂が剥離し接触不良を起す。このためいずれも導電性が低下し、電池の容量低下による短寿命化や内部抵抗上昇による出力低下を招くものと考えられる。

【0045】本発明の熱硬化性バインダ樹脂は、捲回性を有することが望ましい。負極(平均粒径20μmの非晶質炭素と熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂組成物の固形分体積比率90:10配合品、150℃/16時間真空乾燥後のもの)を、ドライルーム(温度23±2℃、湿度5±2%)内で幅60mm×長さ20mmに切取り、直径4mmφのステンレス棒に合剤層形成面を外側にして巻き付け、両端を重ね合わせて100gの分銅を取り付ける。この状態を1分間保持し、合剤層表面にひび割れやしわ等の外観不良が認められない場合を捲回性あり、外観不良が認められる場合を捲回性なしとする。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

合成例1: (A) 成分の合成

攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備した1リットルのセパラブルフラスコに、ポリビニルアルコール(ユニチカ株式会社製、商品名: ユニチカポバールUF200G、平均重合度: 2000、けん化度: 98~99モル%、吸着水分他(150℃熱板上/30分間乾燥減量): 5.3質量%) 51.01g、

(C) 成分に相当するN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという) 644g及びトルエン10gを仕込み、窒素通気下、攪拌しながら30分間かけて195℃に昇温した。途中、185℃を超えたあたりから、系内の水分がトルエンと共沸しながら留出しはじめた。同温度で1~2時間保温し、トルエンを還流させながら系内の水分を実質的になくなるまで留去させた後、系内のトルエンを留去して、120℃まで冷却した。留出液(水分他)は約3mlであった。

【0047】次いで、120℃保温状態にあるポリビニルアルコールの脱水溶液に、コハク酸無水物7.69g

(ポリビニルアルコールのアルコール性ヒドロキシル基1当量に対し、酸無水物基として0.07当量)を添加し、同温度で1時間反応を進めた後、室温まで冷却し、(A)成分8質量%の(C)成分溶液を得た。得られた(A)成分の重量平均分子量(GPCで測定、緩和剤として塩化ナトリウムを0.1モル/リットルの濃度になるように調合した水溶液を溶離液として用い、標準ポリエチレンオキサイド・ポリエチレングリコールを用いて作成した検量線からポリエチレンオキサイド・ポリエチレングリコール換算値として算出した値)は17000、酸価は78 KOHmg/gであった。また、得られた(A)成分のSP値は、25.4 (MJ/m³)^{1/2}であった。

【0048】調製例1：ポリビニルアルコール水溶液の調製

攪拌機、温度計、冷却管を装備した0.3リットルのセパラブルフラスコに、合成例1で使用了ものと同じポリビニルアルコール16.90g、純水183.1gを仕込み、攪拌しながら10分間かけて95℃に昇温した。同温度で1時間保温して完全に溶解させた後、室温まで冷却し、ポリビニルアルコール8質量%水溶液を得た。なお、別途、純水の代わりにNMPを用いてポリビニルアルコールNMP溶液の調製を試みたところ、室温まで冷却する過程で系全体が固化したため、調製不能であった。

【0049】合成例2：(B)成分の合成

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した0.3リットルのセパラブルフラスコに、無溶剤型ラウリルアクリレート/アクリル酸共重合体(綜研化学株式会社製、商品名：アクトフローCBL3098、重量平均分子量：3100、酸価：97 KOHmg/g)109.29g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三井化学株式会社製、商品名：EPOMIK R140P、エポキシ当量：187g/eq)70.71g(無溶剤型ラウリルアクリレート/アクリル酸共重合体のカルボキシル基1当量に対し、エポキシ基として2当量)を仕込み、窒素通気下、攪拌しながら10分間かけて150℃に昇温した。同温度で2時間反応を進めた後、ここに(C)成分に相当するNMP77.14gを添加して室温まで冷却し、(B)成分70質量%の(C)成分溶液を得た。

【0050】得られた(B)成分の重量平均分子量(GPCで測定、テトラヒドロフランを溶離液として用い、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線からポリスチレン換算値として算出した値)は21000、エポキシ当量は2377g/eq、酸価は1 KOHmg/g未満

であった。合成例1で得た(A)成分の熱硬化性と耐電解液性を、原料のポリビニルアルコールとの比較で評価した。フィルムの作製法及び熱硬化性、耐電解液性評価法を以下に記す。熱硬化性及び耐電解液性評価結果を表1に示す。

【0051】フィルムの作製

所定の溶液を、乾燥・熱処理後の膜厚が約30μmとなるように、ポリエチレンテレフタレート(以下、「PET」と略す)フィルム上に均一に流延した後、100℃の熱板上で1時間常圧乾燥した。次いで、これを150℃の真空乾燥機内で3時間減圧で熱処理させた後、PETフィルムから剥離し、更に100℃で2時間真空乾燥してフィルムを得た。

【0052】熱硬化性評価法

25℃絶乾雰囲気下で、上記作製フィルムをおおよそ30mg計り取り、13.5mlガラス製スクリュ管中約8mlのNMPに浸漬させ密栓した後、150℃のオイルバス中で30分間加熱する。フィルムが完全に溶解するものを熱硬化性不良、フィルムが溶解せず原形を保っているものを熱硬化性良好と判定した。

【0053】耐電解液性評価法

25℃絶乾雰囲気下で、上記作製フィルムをおおよそ30mg正確に計り取り、13.5mlガラス製スクリュ管中約8mlの非水電解液(1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1/1(容量比)混合液、キシダ化学製、リチウム二次電池電解液グレード、以下同様)に浸漬させ密栓した後、25℃の恒温槽中と50℃の恒温槽中に個別に24時間保管する。次いで、25℃絶乾雰囲気下で、フィルムを非水電解液中から取り出し、フィルム表面に付着した非水電解液を乾燥紙で拭い、質量変化を求める。非水電解液に対する膨潤度を下式から算出し、50℃膨潤度の値が25℃膨潤度の値より小さいものを非水電解液への溶け出しがあるものとみなして耐電解液性不良、50℃膨潤度の値が25℃膨潤度の値より大きい50℃膨潤度の値が100%を超えるものも同様に耐電解液性不良、50℃膨潤度の値が25℃膨潤度の値より大きく50℃膨潤度の値が10~100%であるものを耐電解液性普通、50℃膨潤度の値が25℃膨潤度の値より大きく50℃膨潤度の値が10%未満であるものを耐電解液性良好と判定した。

膨潤度(%) = [(浸漬後の質量 - 浸漬前の質量) / 浸漬前の質量] × 100

【0054】

【表1】表1

| 項 目 | (A) 成分 | 原料のポリビニル アルコール |
|------------------------|-----------------|-------------------|
| 熱硬化性 フィルム溶解状態 判定 | 不溶 (原形保持) 良好 | 完溶 不良 |
| 25℃膨潤度 (%) | 1 | 9 |
| 耐電解液性 50℃膨潤度 (%) 判定 | 2 良好 | 4 不良 |

以上の結果から、本発明に用いる (A) 成分は原料のポリビニルアルコールでは得られない熱硬化性と耐電解液性を有していることが分かる。

【0055】実施例1 (本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物の調製)

合成例1で得た (A) 成分8質量%の (C) 成分溶液を (A) 成分換算で100質量部と、合成例2で得た

(B) 成分70質量%の (C) 成分溶液を (B) 成分換算で10質量部とを配合し、本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物を得た。実施例1で得た本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物の熱硬化性と耐電解液性を、PVDFとの比較で評価した結果を表2に示す。

【表2】表2

| 項 目 | 本発明品 | PVDF |
|------------------------|-----------------|----------|
| 熱硬化性 フィルム溶解状態 判定 | 不溶 (原形保持) 良好 | 完溶 不良 |
| 25℃膨潤度 (%) | 1 | 16 |
| 耐電解液性 50℃膨潤度 (%) 判定 | 2 良好 | 20 普通 |

以上の結果から、本発明の熱硬化性可塑化ポリビニルアルコール系バインダ樹脂組成物はPVDFでは得られない熱硬化性と耐電解液性を有していることが分かる。

【0056】実施例2 (正極合剤スラリーの調製)

正極活物質として平均粒径10 μ mのリチウムリッチマンガン酸リチウム (Li1.12Mn1.88O4)、平均粒径3 μ mの導電助剤 (人造黒鉛) 及び実施例1で得た熱硬化性バインダ樹脂組成物を80:10:10の固形分体積比率で

混合し、必要に応じてNMPを足しながら混練して正極合剤スラリーを調製した。

【0057】実施例3、4及び比較例1~6 (正極合剤スラリーの調製)

表3に示す組成で、実施例2と同様にして正極合剤スラリーを調製した。

【0058】

【表3】表3

| 項目 | 正極活物質 (平均粒径10 μ m) | バインダ樹脂組成物 (NMP溶液) |
|------|---------------------------|----------------------|
| 実施例3 | コバルト酸リチウム | 実施例1で得た本発明品 |
| 実施例4 | ニッケル酸リチウム | 実施例1で得た本発明品 |
| 比較例1 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | PVDF |
| 比較例2 | コバルト酸リチウム | PVDF |
| 比較例3 | ニッケル酸リチウム | PVDF |
| 比較例4 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | 合成例1で得た(A)成分単独 |
| 比較例5 | コバルト酸リチウム | 合成例1で得た(A)成分単独 |
| 比較例6 | ニッケル酸リチウム | 合成例1で得た(A)成分単独 |

導電助剤は実施例2と同じ

正極活物質、導電助剤、バインダ樹脂組成物の固形分体積比率は実施例2と同じ

【0059】実施例5 (負極合剤スラリーの調製)

負極活物質として平均粒径20 μ mの非晶質炭素及び実施例1で得た熱硬化性可塑化ポリビニルアルコール系バインダ樹脂組成物を90:10の固形分体積比率で混合し、必要に応じてNMPを足しながら混練して負極合剤

スラリーを調製した。

【0060】実施例6及び比較例7～10（負極合剤スラリーの調製）

表4に示す組成で、実施例5と同様にして負極合剤スラリーを調製した。

【表4】表4

| 項目 | 負極活物質 (平均粒径 $20\mu\text{m}$) | バインダ樹脂組成物 (NMP溶液) |
|-------|----------------------------------|----------------------|
| 実施例6 | 人造黒鉛 | 実施例1で得た本発明品 |
| 比較例7 | 非晶質炭素 | PVDF |
| 比較例8 | 人造黒鉛 | PVDF |
| 比較例9 | 非晶質炭素 | 合成例1で得た(A)成分単独 |
| 比較例10 | 人造黒鉛 | 合成例1で得た(A)成分単独 |

負極活物質、バインダ樹脂組成物の固相分体積比率は実施例5と同じ

【0061】実施例7（正極の作製）

厚み $20\mu\text{m}$ の集電体（アルミニウム箔）の両面に、実施例2で得た正極合剤スラリーを合剤塗布量が片面 $290\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥して合剤層を形成した。次いで、これをロールプレス機で合剤かさ密度が $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延し、 54mm 幅に切断して短冊状の合剤シートを作製した。合剤シートの端部にアルミニウム製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶媒や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、 150°C で16時間真空乾燥して正極を得た。

【0062】実施例8、9及び比較例11～16（正極の作製）

表5に示す正極合剤スラリーを用いて実施例7と同様にして正極を作製した。

【表5】表5

| 項目 | 正極合剤スラリー |
|-------|-------------|
| 実施例8 | 実施例3で得た本発明品 |
| 実施例9 | 実施例4で得た本発明品 |
| 比較例11 | 比較例1で得たもの |
| 比較例12 | 比較例2で得たもの |
| 比較例13 | 比較例3で得たもの |
| 比較例14 | 比較例4で得たもの |
| 比較例15 | 比較例5で得たもの |
| 比較例16 | 比較例6で得たもの |

【0063】実施例10（負極の作製）

厚み $10\mu\text{m}$ の集電体（銅箔）の両面に、実施例5で得た負極合剤スラリーを合剤塗布量が片面 $65\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥して合剤層を形成した。次いで、これをロールプレス機で合剤かさ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延し、 56mm 幅に切断して短冊状の合剤シートを作製した。合剤シートの端部にアルミニウム製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶媒や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、 150°C で16時間真空乾燥して負極を得た。

【0064】実施例11及び比較例17～20（負極の作製）

表6に示す負極合剤スラリーを用いて、実施例10と同様にして負極を作製した。

【0065】

【表6】表6

| 項目 | 負極合剤スラリー |
|-------|-------------|
| 実施例11 | 実施例6で得た本発明品 |
| 比較例17 | 比較例7で得た本発明品 |
| 比較例18 | 比較例8で得たもの |
| 比較例19 | 比較例9で得たもの |
| 比較例20 | 比較例10で得たもの |

得られた電極について合剤層の状態（剥離の有無、ひび割れの有無）及び非水電解液浸漬後の外観変化を調べた。評価結果を表7に示す。

【0066】

【表7】表7

| 項目 | 合剤層の状態 | 非水電解液浸漬後の外観変化* |
|------------|-------------|----------------|
| 実施例7で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例8で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例9で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例10で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例11で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 比較例11で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例12で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例13で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例14で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例15で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例16で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例17で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例18で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例19で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |
| 比較例20で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |

* 50℃、24時間浸漬後に電子顕微鏡で倍率1000倍で観察

「表面被覆」とはバインダが活物質の表面を覆ってしまうことを意味する。

【0067】以上の結果から、比較のPVDfや(A)成分のみを用いた電極は、合剤層の密着性、可とう性と耐電解液性を両立できないのに対し、本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物を用いた電極では、これらの特性を満足できることが分かる。

【0068】実施例12～18及び比較例21～23（リチウム二次電池の作製）

上記実施例7～9及び比較例11～13で得た正極と実施例10、11及び比較例17、18で得た負極を表8に示すように組合せ、厚み25μm、幅58mmのポリエチレン微多孔膜セパレータを介して捲回し、スパイラル状の捲回群を作製した後、これを電池缶に挿入し、予め負極集電体の銅箔に溶接しておいたニッケルタブ端子を電池缶底に溶接し、正極集電体のアルミニウム箔に溶接したアルミニウムタブ端子を蓋に溶接した。次いで、非水電解液（1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート

—ト＝1/1/1（容量比）混合液）を電池容器に5ml注入した後、この部分をかしめて密閉し、直径18mm、高さ65mmの円筒形のリチウム二次電池を作製した。

【0069】実施例12～14及び比較例21で得たリチウム二次電池を、充電電流400mA、制限電圧4.2Vで定電圧充電した後、放電電流800mAで終止電圧2.7Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。また、実施例15、17及び比較例22で得た電池を、充電電流750mA、制限電圧4.2Vで定電圧充電した後、放電電流1500mAで終止電圧2.5Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。また、実施例16、18及び比較例23で得た電池を、充電電流900mA、制限電圧4.15Vで定電圧充電した後、放電電流1800mAで終止電圧3.0Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。これらの条件での充電・放電を1サイクルとして、周囲温度50℃で初回放電容量の70%（高温寿命切れ判定ライン）を切るまで充放電を繰り返す、その時のサイクル数を求めた。結果を表8に示す。

【0070】

【表8】表8

| 項目 | 正極 | 負極 | サイクル数 |
|-------|------------------|-----------------|-------|
| 実施例12 | 実施例7 (Mn, PVA) | 実施例10 (P, PVA) | 300 |
| 実施例13 | 実施例7 (Mn, PVA) | 比較例17 (P, PVDF) | 250 |
| 実施例14 | 比較例11 (Mn, PVDF) | 実施例10 (P, PVA) | 280 |
| 実施例15 | 実施例8 (Co, PVA) | 実施例11 (G, PVA) | 250 |
| 実施例16 | 実施例9 (Ni, PVA) | 実施例11 (G, PVA) | 280 |
| 実施例17 | 比較例12 (Co, PVDF) | 実施例11 (G, PVA) | 250 |
| 実施例18 | 比較例13 (Ni, PVDF) | 実施例11 (G, PVA) | 250 |
| 比較例21 | 比較例11 (Mn, PVDF) | 比較例17 (P, PVDF) | 50 |
| 比較例22 | 比較例12 (Co, PVDF) | 比較例17 (P, PVDF) | 200 |
| 比較例23 | 比較例13 (Ni, PVDF) | 比較例18 (G, PVDF) | 150 |

Mn：正極活物質がリチウムリッチマンガン酸リチウムであることを示す。

Co：正極活物質がコバルト酸リチウムであることを示す。

Ni：正極活物質がニッケル酸リチウムであることを示す。

P：負極活物質が非晶質炭素であることを示す。

G：負極活物質が人工黒鉛であることを示す。

PVA：バインダ樹脂組成物が実施例1で得た本発明品であることを示す。

PVDF：バインダ樹脂組成物がPVDFであることを示す。

【0071】表8から、活物質としてリチウムリッチマンガン酸リチウム、バインダ樹脂としてPVDFを用いた正極と、活物質として非晶質炭素、バインダ樹脂としてPVDFを用いた負極とを組み合わせた比較例21の電池は、50サイクルで寿命切れに達しているのに対し、正極が負極の少なくとも一方の電極に、本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物を用いた実施例12～14の本発明のリチウム二次電池は、250サイクル以上と長寿命化していることが分かる。寿命切れの電池を解体したところ、比較例21では特に、負極合剤層が集電体の銅箔から剥離し、この部分に金属リチウムの析出が観察されたが、実施例12、14のリチウム二次電池には認められなかった。以上のことから、本発明の熱硬化性バインダ樹脂組成物を用いたリチウム二次電池は、電池使用上限温度に近い高温（50℃）での耐電解液性に優れており、非水電解液による膨潤が著しく小さいため、集電体と合剤層との界面及び合剤層中の活物質間の良好な密着性が保たれた結果、放電容量の低下が大幅に低減された。

【0072】実施例19（熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂の調製）

攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備した0.5リットルのセパラブルフラスコに、原料のポリビニルアルコール（ユニチカ株式会社製、商品

名：ユニチカポバールUF200G、平均重合度：2000、けん化度：98～99モル%、吸着水分他（150℃熱板上／30分間乾燥減量）：6.3質量%）24.2g、溶剤のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）322g及び共沸脱水溶剤のトルエン10gを仕込み、窒素通気下、攪拌しながら30分間かけて190℃に昇温した。途中、180℃を超えたあたりから、系内の水分がトルエンと共沸しながら留出しはじめた。同温度で1～2時間保温し、トルエンを還流させながら系内の水分を実質的になくなるまで留去させた後、系内のトルエンを留去して120℃まで冷却した。留出液（水分他）は約2mlであった。次いで、120℃保温状態にあるポリビニルアルコールの脱水溶液に、ドデセニルコハク酸無水物（和光純薬工業株式会社製、電子顕微鏡用グレード）2.75g（ポリビニルアルコールのアルコール性ヒドロキシル基1当量に対し、酸無水物基として0.02当量）を添加し、同温度で1時間反応を進めた。続いて、コハク酸無水物2.58g（ポリビニルアルコールのアルコール性ヒドロキシル基1当量に対し、酸無水物基として0.05当量）を添加し、同温度で1時間反応を進めた後、室温まで冷却し、本発明の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂（樹脂分8質量%のNMP溶液）を得た。

【0073】得られた本発明品の重量平均分子量（GPCで測定、緩和剤として塩化ナトリウムを0.1モル／リットルの濃度になるように調合した水溶液を溶離液として用い、標準ポリエチレンオキサイド・ポリエチレングリコールを用いて作成した検量線からポリエチレンオキサイド・ポリエチレングリコール換算値として算出した値）は73000、酸価は78KOHmg/gであった。また、得られた熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂のSP値は、25.3 (MJ/m³)^{1/2}であった。

【0074】実施例19で得た本発明品の熱硬化性と耐電解液性を、調製例1で得た原料のポリビニルアルコール及びPVDFとの比較で評価した。フィルムの作製

法、熱硬化性及び耐電解液性評価法、耐電解液性評価法は先に示したとおりである。熱硬化性及び耐電解液性評価結果を表9に示す。

【0075】
【表9】表9

| 項目 | | 本発明品 | 原料のポリビニルアルコール | PVDF |
|-------|-----------|----------|---------------|------|
| 熱硬化性 | フィルム溶解状態 | 不溶（原形保持） | 完溶 | 完溶 |
| | 判定 | 良好 | 不良 | 不良 |
| 耐電解液性 | 25℃膨潤率（％） | 1 | 9 | 16 |
| | 50℃膨潤率（％） | 2 | 4 | 20 |
| | 判定 | 良好 | 不良 | 普通 |

【0076】以上の結果から、一般式(III)で示される熱硬化性ユニットを有する熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂は原料のポリビニルアルコールやPVDFでは得られない熱硬化性及び耐電解液性を有していることが分かる。

【0077】実施例20（正極合剤スラリーの調製）
正極活物質として平均粒径10μmのリチウムリッチマンガン酸リチウム（Li_{1.12}Mn_{1.88}O₄）、平均粒径3μmの導電助剤（人造黒鉛）及び実施例19で得た熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂（樹脂分8質量%

のNMP溶液）を80：10：10の固形分体積比率で混合し、必要に応じて溶剤であるNMPを足しながら混練して正極合剤スラリーを調製した。

【0078】実施例21、22及び比較例24～26（正極合剤スラリーの調製）

表10に示す組成で、実施例20と同様にして正極合剤スラリーを調製した。

【0079】
【表10】表10

| 項目 | 正極活物質（平均粒径10μm） | バインダ樹脂（NMP溶液） |
|-------|------------------|---------------|
| 実施例21 | コバルト酸リチウム | 実施例19で得た本発明品 |
| 実施例22 | ニッケル酸リチウム | 実施例19で得た本発明品 |
| 比較例24 | リチウムリッチマンガン酸リチウム | PVDF |
| 比較例25 | コバルト酸リチウム | PVDF |
| 比較例26 | ニッケル酸リチウム | PVDF |

導電助剤は実施例20と同じ

正極活物質、導電助剤、バインダ樹脂の固形分体積比率は実施例20と同じ

【0080】実施例23（負極合剤スラリーの調製）
負極活物質として平均粒径20μmの非晶質炭素及び実施例19で得た熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂（樹脂分8質量%のNMP溶液）を90：10の固形分体積比率で混合し、必要に応じてNMPを足しな

がら混練して負極合剤スラリーを調製した。

【0081】実施例24及び比較例27～29（負極合剤スラリーの調製）

表11に示す組成で、実施例23と同様にして負極合剤スラリーを調製した。

【0082】
【表11】表11

| 項目 | 負極活物質（平均粒径10μm） | バインダ樹脂（NMP溶液） |
|-------|-----------------|---------------------------|
| 実施例24 | 人造黒鉛 | 実施例19で得た本発明品 |
| 比較例27 | 非晶質炭素 | PVDF |
| 比較例28 | 人造黒鉛 | PVDF |
| 比較例29 | 人造黒鉛 | 調製例1で得た原料のポリビニルアルコール（水溶液） |

負極活物質、バインダ樹脂の固形分体積比率は実施例23と同じ

【0083】実施例25（正極の作製）

厚み20 μm の集電体（アルミニウム箔）の両面に、実施例20で得た正極合剤スラリーを合剤塗布量が片面290 g/m^2 となるように塗布、乾燥して合剤層を形成した。次いで、これをロールプレス機で合剤かさ密度が2.6 g/cm^3 となるように圧延し、54mm幅に切断して短冊状の合剤シートを作製した。合剤シートの端部にアルミニウム製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶剤や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、150℃で16時間真空乾燥して正極を得た。

【0084】実施例26、27及び比較例30～32（正極の作製）

表12に示す正極合剤スラリーを用いて、実施例25と同様にして正極を作製した。

【0085】

【表12】表12

| 項目 | 正極合剤スラリー |
|-------|--------------|
| 実施例26 | 実施例21で得た本発明品 |
| 実施例27 | 実施例22で得た本発明品 |
| 比較例30 | 比較例24で得たもの |
| 比較例31 | 比較例25で得たもの |
| 比較例32 | 比較例26で得たもの |

【0086】実施例28（負極の作製）

厚み10 μm の集電体（銅箔）の両面に、実施例23で得た負極合剤スラリーを合剤塗布量が片面65 g/m^2 となるように塗布、乾燥して合剤層を形成した。次いで、これをロールプレス機で合剤かさ密度が1.0 g/cm^3 となるように圧延し、56mm幅に切断して短冊状の合剤シートを作製した。合剤シートの端部にアルミニウム製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶剤や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、150℃で16時間真空乾燥して負極を得た。

【0087】実施例29、比較例33～35（負極の作製）

表13に示す負極合剤スラリーを用いて、実施例28と同様にして負極を作製した。

【0088】

【表13】表13

| 項目 | 負極合剤スラリー |
|-------|--------------|
| 実施例29 | 実施例24で得た本発明品 |
| 比較例33 | 比較例27で得たもの |
| 比較例34 | 比較例28で得たもの |
| 比較例35 | 比較例29で得たもの |

得られた電極について合剤層の状態（剥離の有無、ひび割れの有無）及び非水電解液浸漬後の外観変化を調べた。評価結果を表14に示す。

【0089】

【表14】表14

| 項目 | 合剤層の状態 | 非水電解液浸漬後の外観変化* |
|------------|-------------|----------------|
| 実施例25で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例26で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例27で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例28で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 実施例29で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 外観異常なし |
| 比較例30で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例31で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例32で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例33で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例34で得た電極 | 剥離、ひび割れ無し | 表面のバインダ膨潤、表面被覆 |
| 比較例35で得た電極 | プレス後剥離、ひび割れ | — |

* 50℃、24時間浸漬後に電子顕微鏡で倍率1000倍で観察

【0090】以上の結果から、比較のPVDfや原料のポリビニルアルコールを用いた電極は、合剤層の密着性、可とう性と耐電解液性を両立できないのに対し、本発明の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を用いた電極では、これらの特性を満足できることが分かる。

【0091】実施例30～36及び比較例36～38（リチウム二次電池の作製）

上記実施例25～27及び比較例30～32で得た正極と実施例28、29及び比較例33、34で得た負極を表15に示すように組合せ、厚み25 μm 、幅58mmのポリエチレン微多孔膜セパレータを介して捲回し、スパイラル状の捲回群を作製した後、これを電池缶に挿入し、予め負極集電体の銅箔に溶接しておいたニッケルタブ端

子を電池缶底に溶接し、正極集電体のアルミニウム箔に溶接したアルミニウムタブ端子を蓋に溶接した。次いで、非水電解液（1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート＝1/1/1（容量比）混合液）を電池容器に5ml注入した後、この部分をかしめて密閉し、直径18mm、高さ65mmの円筒形のリチウム二次電池を作製した。

【0092】実施例30～32及び比較例36で得たリチウム二次電池を、充電電流400mA、制限電圧4.2Vで定電圧充電した後、放電電流800mAで終止電圧2.7Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。また、実施例33、35及び比較例37で得た電池を、充電電流

750mA、制限電圧4.2Vで定電圧充電した後、放電電流1500mAで終止電圧2.5Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。また、実施例34、36及び比較例38で得た電池を、充電電流900mA、制限電圧4.15Vで定電圧充電した後、放電電流1800mAで終止電圧3.0Vに達するまで放電して初回放電容量を測定した。これらの条件での充電・放電を1サイクルとして、周囲温度50℃で初回放電容量の70%（高温寿命切れ判定ライン）を切るまで充放電を繰り返し、その時のサイクル数を求めた。結果を表15に示す。

【0093】

【表15】表15

| 項目 | 正極 | 負極 | サイクル数 |
|-------|------------------|-----------------|-------|
| 実施例30 | 実施例25 (Mn, PVA) | 実施例28 (P, PVA) | 300 |
| 実施例31 | 実施例25 (Mn, PVA) | 比較例33 (P, PVDF) | 250 |
| 実施例32 | 比較例30 (Mn, PVDF) | 実施例28 (P, PVA) | 280 |
| 実施例33 | 実施例26 (Co, PVA) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 実施例34 | 実施例27 (Ni, PVA) | 実施例29 (G, PVA) | 280 |
| 実施例35 | 比較例31 (Co, PVDF) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 実施例36 | 比較例32 (Ni, PVDF) | 実施例29 (G, PVA) | 250 |
| 比較例36 | 比較例30 (Mn, PVDF) | 比較例33 (P, PVDF) | 50 |
| 比較例37 | 比較例31 (Co, PVDF) | 比較例33 (P, PVDF) | 200 |
| 比較例38 | 比較例32 (Ni, PVDF) | 比較例34 (G, PVDF) | 150 |

Mn：正極活物質がリチウムリッチマンガン酸リチウムであることを示す。

Co：正極活物質がコバルト酸リチウムであることを示す。

Ni：正極活物質がニッケル酸リチウムであることを示す。

P：負極活物質が非晶質炭素であることを示す。

G：負極活物質が人造黒鉛であることを示す。

PVA：バインダ樹脂が実施例19で得た本発明品であることを示す。

PVDF：バインダ樹脂がPVDFであることを示す。

【0094】表15から、活物質としてリチウムリッチマンガン酸リチウム、バインダ樹脂としてPVDFを用いた正極と、活物質として非晶質炭素、バインダ樹脂としてPVDFを用いた負極とを組合せた比較例36の電池は、50サイクルで寿命切れに達しているのに対し、正極か負極の少なくとも一方の電極に、本発明の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を用いた実施例30～32の本発明のリチウム二次電池は、250サイクル以上と長寿命化していることが分かる。

【0095】寿命切れの電池を解体したところ、比較例36では特に、負極合剤層が集電体の銅箔から剥離し、

この部分に金属リチウムの析出が観察されたが、実施例30、32の本発明のリチウム二次電池には認められなかった。以上のことから、本発明の熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を用いたリチウム二次電池は、電池使用上限温度に近い高温（50℃）での耐電解液性に優れており、非水電解液による膨潤が格段に小さいため、集電体と合剤層との界面及び合剤層中の活物質間の良好な密着性が保たれた結果、放電容量の低下が大幅に低減された。

【0096】

【発明の効果】本発明は、リチウム二次電池の使用上限温度に近い高温（50℃）での耐電解液性に優れ、かつ、電池製造工程で合剤層の割れ、剥離・脱落のない柔軟性・可とう性の良好な熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を提供できる。また、前記熱硬化性ポリビニルアルコール系バインダ樹脂を含む合剤スラリーから得られる電極を用いることにより、バインダ樹脂としてPVDFを用いて作製した従来電池に比べ50℃での充放電サイクルにおけるエネルギー容量の低下を大幅に低減でき、高温長寿命な非水電解液系二次電池を提供できる。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---|------|--|------------|
| H O 1 M 4/02 4/58 10/40 | | H O 1 M 4/02 4/58 10/40 | D Z |
| (72) 発明者 真下 清孝 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社総合研究所内 | | (72) 発明者 成沢 恒夫 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 | |
| (72) 発明者 園部 宏幸 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社総合研究所内 | | F ターム (参考) 4J002 BE02W BG01X BG07X FD02X GQ00 HA08 | |
| (72) 発明者 中澤 哲 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社総合研究所内 | | 4J100 AD02P BA10H BA16H CA31 HA11 HC27 JA43 | |
| (72) 発明者 羽場 英介 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社総合研究所内 | | 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ22 DJ08 EJ04 EJ12 HJ00 HJ02 HJ14 | |
| (72) 発明者 伊藤 敏彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社山崎事業所内 | | 5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB29 DA02 DA03 DA11 EA09 EA23 GA02 GA10 GA22 HA00 HA02 HA14 | |
| (72) 発明者 西村 伸 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 | | | |